



Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre

Hamouda Jaffel

► To cite this version:

Hamouda Jaffel. Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT : . tel-00122888

HAL Id: tel-00122888

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00122888>

Submitted on 5 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique des matériaux

Soutenue le 08 décembre 2006 par

Hamouda JAFFEL

**Caractérisation multi-échelles
de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre**

Directeur de thèse :
Jean-Pierre KORB

Devant le jury composé de :

Pr. Olivier Coussy	École Nationale des Ponts et Chaussées	Président
Pr. Denis Damidot	École des Mines de Douai	Rapporteur
Pr. Peter McDonald	Université de Surrey	Rapporteur
Dr. Véronique Baroghel Bouny	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées	Examineur
Dr. Ellis Gartner	LAFARGE Centre de Recherche	Examineur
Dr. Jean-Pierre Korb	École Polytechnique	Directeur de thèse
Dr. Jean-Philippe Ndobó-Epoy	LAFARGE Centre de Recherche	Encadrant industriel

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique et le pôle Analyses et Mesures (A&M) du Centre de Recherche du groupe Lafarge (LCR). Je remercie leurs directeurs respectifs, François Ozanam et Sandra Boivin, pour leur accueil et pour m'avoir donné l'opportunité de m'investir dans ce passionnant sujet de recherche. Je remercie également Jacques Lukasik, Directeur Scientifique du Groupe Lafarge d'avoir initié ce projet. Cette thèse est réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE (ANRT) entre l'Ecole Polytechnique et le Centre de Recherche du groupe Lafarge.

J'adresse tous mes remerciements au Professeur Olivier Coussy de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi qu'au Professeur Denis Damidot de l'Ecole des Mines de Douai et le Professeur Peter McDonald de l'Université de Surrey (Angleterre) pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Véronique Baroghel Bouny du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et Ellis Gartner, expert scientifique au LCR d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Du côté du Laboratoire PMC, je souhaiterais remercier mon directeur de thèse, Jean-Pierre Korb, qui a réussi à me soutenir (et à me supporter !) pendant ces trois années. Je le remercie en particulier pour sa grande disponibilité et son amitié. Je remercie également Dominique Petit et Pierre Levitz pour leurs nombreux conseils scientifiques et techniques sur les mesures RMN et sur la définition des matériaux poreux.

Du côté du Centre de Recherche de Lafarge (LCR), je remercie naturellement Jean-Philippe Ndobu Epoy et Vincent Morin pour avoir supervisé cette thèse, et sans lesquels ce travail ne serait pas de cette qualité. Ils ont été toujours disponibles au quotidien pour m'assurer de très bonnes conditions de travail. Ils sont devenus des amis. Je remercie également Jean-Pierre Guicquéro et Christian Vernet pour avoir suivi cette thèse de près et pour les diverses discussions scientifiques stimulantes.

Un grand merci à Michel Rigaudon, Chef du Portefeuille de la branche Plâtre au sein du LCR, pour le grand intérêt qu'il a montré pour mes travaux et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Ce travail s'est déroulé dans une très bonne ambiance, avec de nombreux moments de joie. Je le dois à tous les membres du pôle A&M et spécialement à l'équipe physique managée par Sylvette (dans le rôle de maman poule), Giovanna (pour les minis cours d'italien), Julie (pour les blagues fréquentes), Hubert (pour les discussions quasiment interminables), Karine (pour sa grande gentillesse),...Je remercie également mes collègues de bureau (Pascal, Agnès, Jean-Christophe, Elise, Cédric, Camille, Julien, Andréas et Fabien).

Je termine ces remerciements par ma famille : Rim (ma très chère épouse), Ranya (ma petite princesse de 6 mois), mes très chers parents (Mohamed et Jamila), mes sœurs bien aimées (Imen, Asma et Inâm), ma famille proche et éloignée dans les générations, mais qui m'est chère.

INTRODUCTION GENERALE	7
I. CARACTERISATION DES POREUX : CAS DU PLATRE	13
A. LES POREUX	13
B. CAS DU PLATRE : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	14
1. Généralités	14
2. Le gypse	14
3. Les produits de déshydratation du gypse	16
C. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POREUX : PRINCIPES ET LIMITES	18
1. Techniques d'imagerie	19
2. Caractérisation de la porosité	24
3. Suivi cinétique de l'hydratation et de la texturation des matériaux poreux	28
4. Conclusion	34
D. CHOIX D'UNE METHODE : LA RELAXATION MAGNETIQUE DU PROTON	35
1. Critères de choix	35
2. Principe de la relaxation magnétique nucléaire (cas du proton)	36
3. Facteurs limitants de la relaxation d'un liquide dans un poreux	39
4. Informations texturales accessibles	41
5. Spectromètre utilisé	45
II. CINETIQUE D'HYDRATATION ET DE TEXTURATION DU PLATRE	49
A. LES MODELES D'HYDRATATION DU PLATRE	49
1. Le modèle de dissolution - cristallisation	49
2. Théories faisant intervenir la surface du solide initial	52
3. Conclusion	53
B. CINETIQUE D'HYDRATATION DU PLATRE	54
1. Caractéristiques du plâtre étudié	54
2. Résultats du suivi cinétique par RMN du proton et calorimétrie	57
3. Influence de la fluidité de la pâte	64
4. Modification de la cinétique	66
C. TEXTURATION DU PLATRE	69
1. Ajustement continu des signaux au cours de la prise	69
2. Influence du rapport de gâchage (e/p)	71
3. Effet de l'ajout de gypse broyé	75
4. Cas d'un plâtre adjuvanté (agent anti-fluage)	77
D. DISCUSSION ET CONCLUSION	80

III. MICROSTRUCTURE DU PLATRE : MESURES ET MODELISATION. 83

A.	LES CARACTERISTIQUES DU PLATRE PRIS	83
1.	<i>Microstructure du plâtre pris</i>	83
2.	<i>Le taux de gâchage</i>	83
3.	<i>Origine des propriétés mécaniques du plâtre pris</i>	84
B.	RMN ET MICROSTRUCTURE	87
1.	<i>Relaxation de l'eau dans le plâtre</i>	87
2.	<i>Effet des inhomogénéités de champ magnétique interne</i>	90
3.	<i>Régime de relaxation de l'eau dans le plâtre</i>	91
4.	<i>Sensibilité de la mesure à la variation de la microstructure</i>	95
C.	MODELISATION DE L'ECHANGE ENTRE LES POPULATIONS D'EAU	103
1.	<i>Modèle d'échange à deux populations</i>	103
2.	<i>Mesure de la vitesse d'échange</i>	106
D.	DISCUSSION ET CONCLUSION.....	109

IV. APPROCHE MULTI-ECHELLES ET MULTI-TECHNIQUES..... 115

A.	SUIVI EN CONTINU DES PARAMETRES MACROSCOPIQUES.....	115
1.	<i>Suivi en continu de la porosité totale d'une pâte</i>	115
2.	<i>Suivi en continu de la surface spécifique d'une pâte</i>	118
3.	<i>Suivi en continu des propriétés élastiques du plâtre</i>	120
B.	CARACTERISATION MICRO- ET MACROSCOPIQUE DU MATERIAU DURCI ...	122
1.	<i>Analyse d'images</i>	122
2.	<i>Mesure de la perméabilité au gaz</i>	124
3.	<i>Mesure des modules élastiques</i>	126
C.	RELATION MICRO/MACRO	129
D.	DISCUSSION ET CONCLUSION.....	131

CONCLUSION GENERALE 135

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 141

ANNEXES 153

A.	PRINCIPES ELEMENTAIRES DE LA RMN.....	153
1.	<i>Notions de base</i>	153
2.	<i>Séquences standards de mesure</i>	155
B.	PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PARUES	159

Introduction générale

Introduction générale

Le plâtre pris se présente sous la forme d'un matériau poreux à texture désordonnée. Sa microstructure est formée d'un assemblage de cristaux de gypse, aléatoirement enchevêtrés. Il doit sa bonne cohésion à cet enchevêtrement et aux interactions inter-cristallines [1]. Les points forts du plâtre pris, par rapport aux autres matériaux de construction, sont essentiellement sa faible densité apparente et sa grande porosité (~50%), qui lui confèrent de très bonnes propriétés d'isolation thermique et phonique. La conductivité thermique du de plâtre est de l'ordre de 0.26 W.m^{-1} , contre 1.15 pour le ciment ou 50 pour de l'acier. Par ailleurs, ce matériau présente un pouvoir de régulation hygrométrique à l'intérieur des maisons et une bonne résistance au feu (présence d'eau de structure), tout cela pour un faible coût de production.

Longtemps utilisé comme enduit ou élément décoratif, les techniques d'utilisation ont évolué et son emploi s'est diversifié. L'avenir est dans la réalisation de produits préfabriqués nouveaux et performants, avec un cahier des charges toujours plus contraignant. Il est donc nécessaire de développer des nouvelles techniques de caractérisation, permettant de modéliser sa microstructure et de suivre son comportement à court et à long terme, pour une meilleure exploitation de ses propriétés d'usage.

Par ailleurs, le plâtre est un liant hydraulique (sa microstructure évolue et se développe au cours de la réaction d'hydratation), mais de composition nettement plus simple que celle du ciment, et pouvant servir de modèle pour améliorer la compréhension du comportement des autres matériaux de construction (ciment, mortier, béton...). De nombreux travaux scientifiques ont été réalisés sur ce matériau du génie civil [2-9]. Ces travaux se sont en général restreints à l'étude de l'hydratation de l'hémihydrate ou à l'étude des propriétés d'usage du plâtre pris. Mais, un certain nombre de questions restent ouvertes sur ce sujet :

- (i) Quel est le mode d'évolution de la microstructure au cours de la prise ?
- (ii) Est-il possible de suivre ce processus par une technique non perturbante ?
- (iii) Est-il possible de relier les mesures locales (échelle microscopique) aux propriétés d'usage du matériau (échelle macroscopique) ?

Nous proposons de répondre à ces questions fondamentales dans le cas du plâtre. Nos objectifs principaux sont les suivants :

- (i) Mettre au point une mesure quantitative et non-perturbante de la cinétique d'hydratation du plâtre, ce qui permettra d'améliorer les formulations et de trouver des solutions spécifiques aux applications industrielles.
- (ii) Caractériser en continu le développement du réseau poreux afin de mieux comprendre le mode d'organisation de la microstructure.
- (iii) Développer une approche multi-échelles de la prise et du durcissement d'une pâte de plâtre.

Dans le premier chapitre, nous présentons les caractéristiques physico-chimiques des matériaux poreux et plus spécifiquement le cas du plâtre. Nous détaillons les principales techniques permettant leur caractérisation (avantages et limites), présentes dans la littérature. Ensuite, nous nous intéressons en particulier aux apports de la Relaxation Magnétique du proton (à bas champ magnétique), en termes de compréhension de la microstructure du plâtre et de la caractérisation de ses propriétés. Il s'agit d'une technique non perturbante, facile à mettre en œuvre et ne nécessitant aucune préparation préalable pouvant induire des modifications microstructurales (séchage, fortes pressions...).

Dans le second chapitre, nous étudions la cinétique d'hydratation du plâtre. Le suivi cinétique de ce phénomène par relaxation magnétique du proton (mesure quantitative) nous permet de déduire un degré d'avancement original, que nous comparons à celui obtenu à partir des mesures de calorimétrie isotherme. Nous utilisons par la suite cet outil pour donner plus de détails sur la cinétique d'hydratation et sur l'influence des adjuvants (retardateurs, accélérateurs de prise).

Ensuite, nous proposons une étude de la texturation des pâtes de plâtre préparées à différents rapports de gâchage initiaux (e/p), et en fonction d'ajouts croissants de gypse broyé, en réalisant un suivi continu et non-destructif des observables de relaxation.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principales caractéristiques microstructurales du plâtre pris et nous montrons les potentialités de la relaxation magnétique dans l'étude de la dynamique de l'eau au voisinage des interfaces, et dans la caractérisation de son réseau poreux. Ainsi, nous mettons en évidence expérimentalement le régime limitant la relaxation de l'eau dans les échantillons de plâtre pris. Afin de donner une description de la distribution volumique de l'eau dans ce matériau perméable et de structure polycristalline, nous présentons un modèle explicitant les modes d'échanges entre les différentes populations d'eau dans une structure poreuse donnée, qui nous permet d'avoir des informations sur la connectivité de la structure poreuse.

Dans le quatrième chapitre, nous développons une approche multi-échelles et multi-techniques de la prise et du durcissement d'une pâte de plâtre.

- (i) La relaxation magnétique du proton permet une caractérisation quantitative à l'échelle microscopique de la texturation des pâtes de plâtre par des mesures originales de la porosité et de la surface spécifique.
- (ii) L'utilisation d'autres techniques de caractérisation non-destructive des propriétés macroscopiques des matériaux poreux permet de fournir des informations complémentaires et d'élargir le champ d'investigation de notre approche. A ce titre, les expériences de propagation des ondes ultrasonores permettent une mesure non-destructive des coefficients élastiques des pâtes de plâtre et une caractérisation continue de l'état de texturation du réseau solide de ce matériau.
- (iii) En complément, nous présentons une série de mesures de perméabilité au gaz et de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur des échantillons de plâtre pris à différents rapports de gâchage afin de corréler ces mesures macroscopiques avec les résultats obtenus à l'échelle microscopique par RMN du proton.

La confrontation des mesures RMN du proton, obtenues aux deux échelles micro- et macroscopique, et des mesures ultrasoniques au cours de la texturation d'une pâte de plâtre, nous montre les potentialités de cette approche multi-échelles pour sonder l'évolution du réseau poreux, et par la suite le contrôle continu des propriétés d'usage du matériau final. L'ensemble de la démarche expérimentale présentée dans cette thèse peut s'appliquer à d'autres matériaux poreux.

Chapitre I

Caractérisation des poreux : cas du plâtre

Nous abordons dans ce chapitre les caractéristiques des matériaux poreux et plus spécifiquement le cas du plâtre. Nous détaillons les principales techniques de caractérisation (avantages et limites). Enfin, nous présentons la relaxation magnétique du proton (outil principal de cette étude) en expliquant son principe, ses limites et les informations texturales accessibles.

I. Caractérisation des poreux : cas du plâtre

A. Les poreux

Dans cette étude, nous définissons les matériaux poreux comme étant des systèmes interfaciaux, polyphasiques, dont l'une des phases est solide (Figure I-1). Par « solide », nous entendons un ensemble d'atomes ou de molécules ayant une mobilité restreinte et possédant un chemin de percolation continu d'un bout à l'autre de l'échantillon. Par exemple, un gel de polymère sera considéré comme solide, vu qu'une molécule de polymère prise au hasard ne peut pas explorer tout l'espace à cause des liaisons avec ses voisines. Un verre, même s'il est par définition « un liquide sous-refroidi figé », constitue pour nous un solide. Au contraire, les molécules d'eau dans un b cher peuvent explorer tout l'espace par mouvement brownien : elles constituent donc un liquide. Pour nous, une suspension colloïdale, pourtant constituée d'une phase solide et d'une phase liquide, ne constitue pas un milieu poreux par absence de chemin de percolation solide continu. Par contre, un empilement de billes constitue un milieu poreux grâce à la présence de ce chemin de percolation.

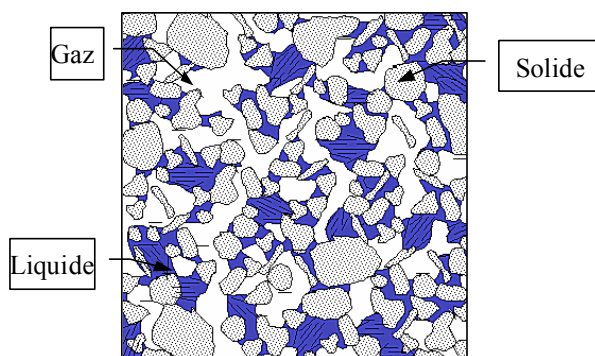


Figure I-1 Exemple de structure poreuse (coupe 2D).

La plupart des propriétés macroscopiques d'un matériau poreux (résistances mécaniques, isolation thermique ou phonique) sont gouvernées par le nombre, la taille et la forme des pores ainsi que leur connectivité. Selon l'IUPAC^(*), la classification des pores en fonction de leur taille est la suivante :

Diam�tre des pores	Classe
< 2 nm	microporositt�
de 2 � 50 nm	m�soporositt�
> 50 nm	macroporositt�

Tableau 1 Classification de la porositt  selon l'IUPAC.

^(*) IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

B. Cas du plâtre : Caractéristiques physico-chimiques

1. Généralités

Le mot plâtre désigne à la fois le matériau de structure solide et la poudre qui permet de l'obtenir. Cette poudre (sulphate de calcium hémihydraté, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) s'obtient en déshydratant du gypse (sulphate de calcium dihydraté, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). C'est la réhydratation de l'hémihydrate en gypse (après mélange de la poudre avec de l'eau) qui permet la constitution d'un matériau solide.

2. Le gypse

Le gypse est le matériau de base de la fabrication industrielle des plâtres. Il existe deux grandes catégories de gypses :

- Les gypses naturels : le gypse qui se trouve dans la nature est sous forme d'une roche compacte, avec une porosité totale de l'ordre de 10 à 15%. C'est une roche sédimentaire provenant de l'évaporation intense, en milieu lagunaire, d'une eau riche en sulfate de calcium dissout. Formé à l'ère tertiaire (il y a 65 millions d'années), il est extrait dans des carrières à ciel ouvert ou souterraines. Les gypses naturels de grande pureté permettent d'obtenir des plâtres de qualité. Les principales impuretés des gypses sont la calcite, la silice et la dolomie. En France, c'est dans le bassin parisien que sont exploités les meilleurs gypses.
- Les gypses de synthèse : diverses industries (chimiques, centrales thermiques, traitement des fumées...) produisent du gypse comme sous-produit. Ce gypse (désulfogypse, phosphogypse...), qui concentre les impuretés du minerai de base, pose souvent des problèmes de stockage et de préservation de l'environnement. Après purification, une utilisation comme matière première pour fabriquer du plâtre peut être envisagée, en particulier dans certains pays dépourvus de gypse naturel (Belgique, Pays-Bas, Japon...).

Le sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cristallise dans le système monoclinique (Figure I-2). La maille élémentaire de ce cristal a été décrite par De Jong et Bouman [10] en 1938 et affinée par Cole et Lancucki [11] en 1974.

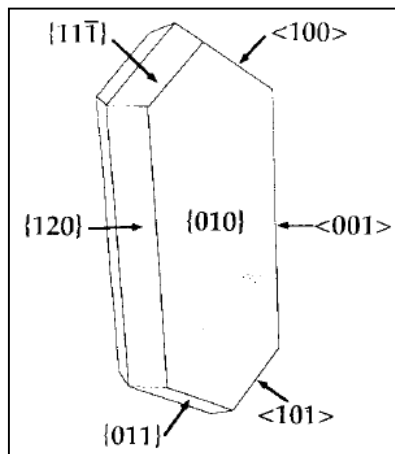


Figure I-2 Morphologie du cristal de gypse, E. Dowty (1980) [12].

Sa structure révèle un édifice cristallin construit sur un empilement de deux types de feuillets qui s'alternent parallèlement au plan (010). Les doubles feuillets d'ions calcium Ca^{2+} et sulfate SO_4^{2-} (tétraèdre avec un atome de soufre au centre des atomes d'oxygène) sont séparés par des doubles feuillets de molécules d'eau (Figure I-3). Cet arrangement explique le clivage très aisé des cristaux de gypse d'orientation (010). Le gypse [10, 11, 13, 14] comporte des liaisons ioniques dans les feuillets ($\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$), dues aux différences de charges électriques, (liaisons fortes), et des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ions sulfate, l'atome d'oxygène de la molécule d'eau étant relié à un ion calcium.

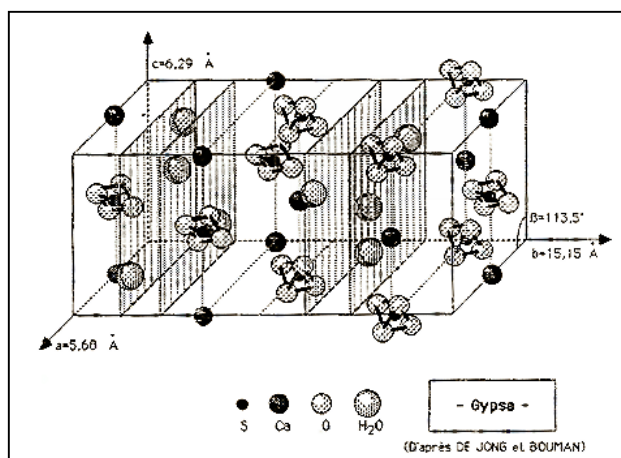


Figure I-3 Structure cristalline du gypse d'après De Jong et Bouman (1938) [10].

L'analyse de la structure fine des raies du proton du gypse par RMN solide a mis en évidence la présence de molécules d'eau au sein de la maille élémentaire [15]. Les protons de ces molécules d'eau de structure ne sont pas détectables par les séquences de RMN bas champ utilisées dans ce travail.

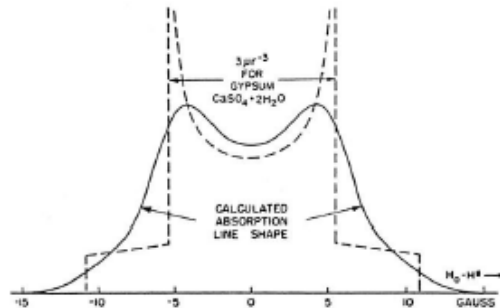


Figure I-4 Structure fine des raies des protons du gypse, observée par RMN du solide [15].

3. Les produits de déshydratation du gypse

Après broyage et cuisson (110-140 °C), le gypse naturel conduit à la formation de la poudre d'hémihydrate (appelée aussi semihydrate) de formule brute ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Ce matériau possède une structure cristalline très proche de celle du gypse, formé d'empilements de feuillets de ($\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$) et de molécules d'eau [16]. Selon les conditions de pression et de vapeur d'eau imposées, deux phases hémihydratées peuvent être obtenues.

- Le procédé par voie humide s'effectue sous pression saturante de vapeur d'eau, dans des autoclaves, sous 2 à 7 bars, pendant quelques heures. Dans ce cas, la formation d'hémihydrate est régie par un mécanisme de dissolution/recristallisation en milieu liquide. Une phase très bien cristallisée, non poreuse, constituée de cristaux bien individualisés et facilement indexables est obtenue (Figure I-5). C'est l'hémihydrate α . Il nécessite un taux de gâchage faible ($e/p \sim 0.4$) et donne lieu à des plâtres dits « durs », ayant de très bonnes résistances mécaniques (jusqu'à ~ 35 MPa). Ils sont souvent utilisés pour la formulation de plâtres spéciaux (ex. moulages dentaires, fabrication des céramiques...).
- Le procédé par voie sèche, le plus utilisé, car moins coûteux est réalisé à la pression atmosphérique. L'eau du gypse s'élimine à l'état de vapeur sèche et nous obtenons un solide microporeux constitué d'un assemblage de microcristaux (Figure I-5). C'est l'hémihydrate β . Il nécessite un taux de gâchage (e/p) important, en général $e/p \geq 0.6$. Il s'agit du composé principal des plâtres courants, de faible résistance mécanique et utilisés en tant que matériaux de construction.

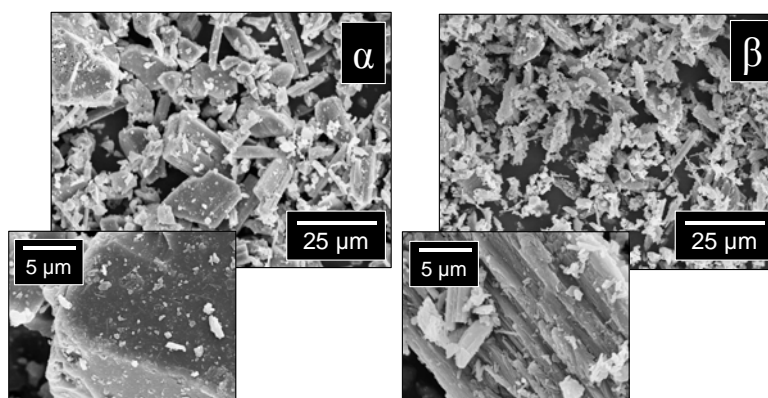


Figure I-5 Images MEB des plâtres Prestia (usine Mériel du groupe Lafarge) obtenues respectivement par voie humide (α) et voie sèche (β).

Lorsque la température de cuisson est supérieure à 150°C , la déshydratation plus poussée du gypse provoque la formation d'anhydrite III, de formule brute $(\text{CaSO}_4, \varepsilon \text{H}_2\text{O})$, avec $0.06 \leq \varepsilon \leq 0.11$ [17]. Cette variété est difficile à obtenir à l'état pur. Cette phase s'hydrate très facilement en gypse et peut jouer le rôle de catalyseur de l'hydratation de l'hémihydrate. A plus haute température, d'autres phases peuvent apparaître comme l'anhydrite II et I, très difficilement réhydratables. Ces différentes phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, ne possèdent pas la même faculté de dissolution en fonction de la température [13] (Figure I-6). Dans le cas du gypse, il s'agit d'une véritable solubilité que nous pouvons atteindre soit par dissolution, soit par cristallisation. En ce qui concerne l'hémihydrate, les courbes représentées correspondent à la concentration la plus fréquemment atteinte par dissolution et non à un véritable équilibre thermodynamique entre les cristaux d'hémihydrate et la solution saturée qui les entourent.

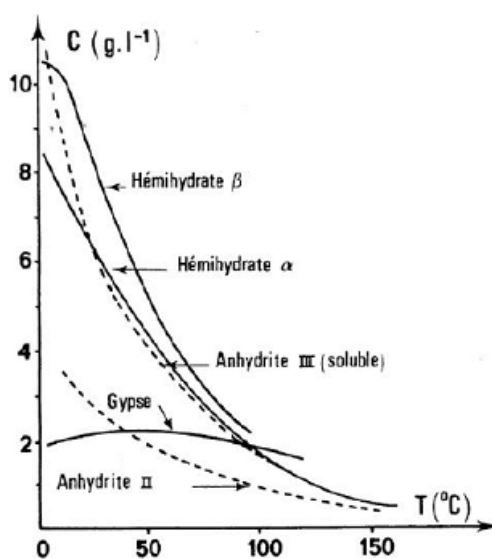


Figure I-6 Solubilité des différentes phases du sulfate de calcium en fonction de la température [13].

C. Techniques de caractérisation des poreux : principes et limites

Différentes techniques expérimentales permettent de caractériser finement la structure poreuse, mais leur application peut être limitée soit par leur mise en pratique (difficulté de mise en œuvre, préparation de l'échantillon,...), soit par la mesure elle même (résolution, échelle,...).

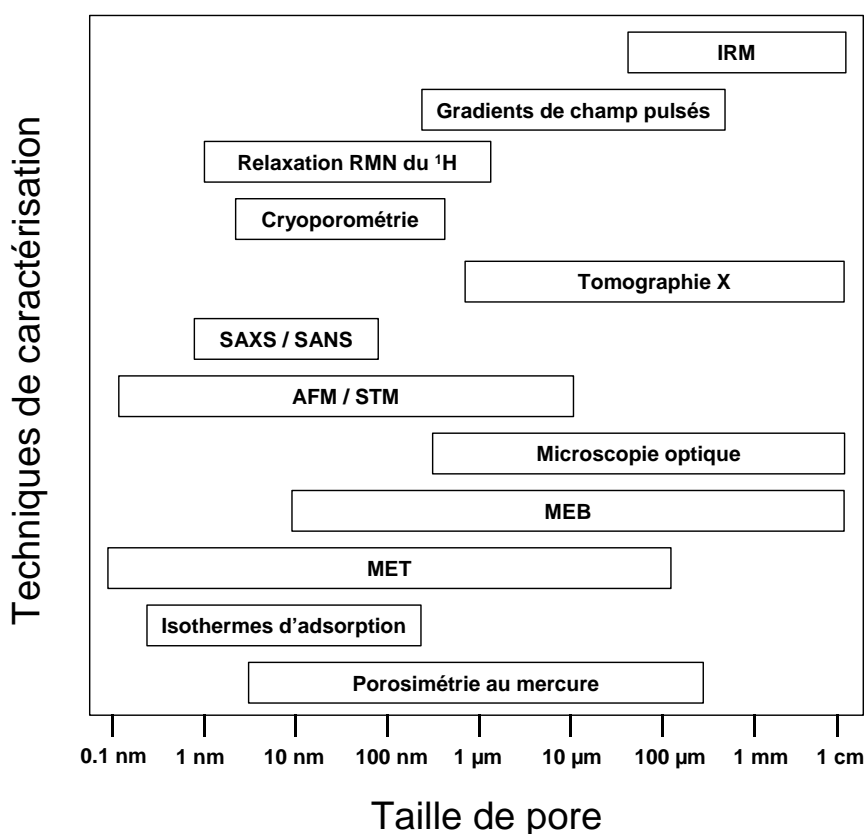


Figure I-7 Principales techniques de caractérisation des poreux.

Chacune de ces techniques contribue à la compréhension d'une partie précise du problème (porosité, surface spécifique, distribution de tailles de pores...) et dans l'investigation d'un domaine limité du réseau poreux, mais ne permet pas d'étudier toute l'étendue du domaine couvert par les différentes tailles de pores (Figure I-7). D'où l'intérêt de coupler ces différentes techniques pour une meilleure modélisation du réseau poreux et de ses caractéristiques.

1. Techniques d'imagerie

L'analyse de la morphologie est l'un des moyens de contrôle des matériaux à l'échelle microscopique et parfois à l'échelle nanométrique. Les techniques de microscopie les plus usuelles sont : la microscopie optique classique, la microscopie à force atomique (AFM) [18], la microscopie électronique à balayage (MEB) [19] et la microscopie électronique à transmission (MET). Les microscopies optiques et à force atomique ne permettent que des études de surfaces sur des échantillons de rugosité inférieure à quelques micromètres. Le MEB ou le MET présentent un caractère destructif, à cause du problème de préparation de l'échantillon. Il doit être séché, poli ou métallisé et découpé en fines sections (pour le MET). Si elles donnent une idée de la structure des milieux poreux, elles ne fournissent généralement pas d'informations tridimensionnelles directes.

L'interprétation des images (2D) en terme morphologique (3D) (Figure I-8) doit être prise avec de grandes précautions [20, 21] car plusieurs problèmes se posent (forme d'un pore, distribution de tailles de pores, courbure d'un pore, connectivité, rugosité de surface, surface spécifique, ...).

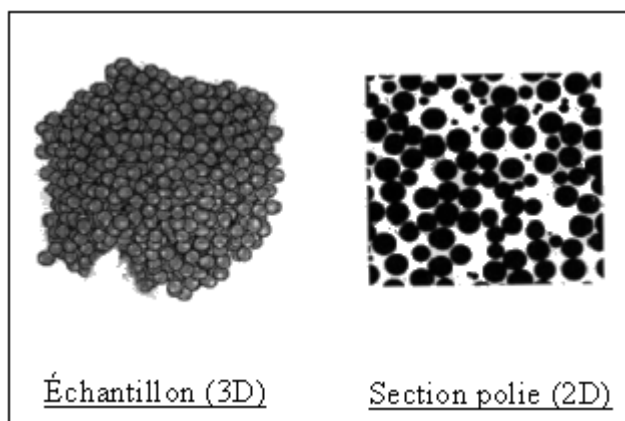


Figure I-8 Schéma de la morphologie (3D) et de la section polie (2D) d'un échantillon poreux formé de particules monodisperses. La coupe 2D donne une fausse impression de polydispersité [21].

On croit souvent à tort que la connaissance de la porosité et de la surface spécifique suffit à définir complètement un milieu poreux, ce qui n'est pas le cas : nous n'avons par exemple aucune information sur la connectivité des pores. En fait, pour caractériser convenablement les propriétés topologiques d'un milieu poreux, Minkowski [20] a défini quatre grandeurs invariantes lors d'une transformation continue de l'espace (translations, rotations...), dites « invariants de Minkowski ».

a) Porosité Φ

La porosité est définie comme le rapport du volume des phases non solides (liquide, gaz, vide) sur le volume total de l'échantillon :

$$\Phi = \frac{V_{non\ solide}}{V_{total}} = \frac{V_{gaz} + V_{liquide} + V_{vide}}{V_{total}} \quad I-1$$

b) Surface spécifique S

La surface spécifique est définie comme la surface de l'interface (solide / non solide) rapportée à la masse totale de l'échantillon.

Ces deux invariants ne suffisent pas à définir pleinement un milieu poreux. Par exemple, un échantillon de plâtre avec une porosité ouverte dans toutes les directions de l'espace et un échantillon de silice mésoporeuse (type MCM-41) avec des pores cylindriques parfaitement parallèles, peuvent très bien avoir la même porosité et la même surface spécifique, alors qu'ils sont totalement différents. Il faut introduire deux autres invariants, notés $\langle H \rangle$ et $\langle K \rangle$ qui font appels aux distributions de cordes en topologie. Nous n'entrons pas dans le détail des calculs mais tentons de les présenter ici de manière pragmatique.

c) Invariant $\langle H \rangle$

L'invariant $\langle H \rangle$ est défini par la relation suivante :

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \quad I-2$$

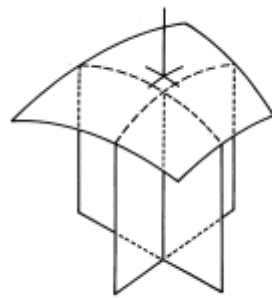
où R_1 et R_2 sont respectivement les rayons de courbures maximum et minimum pouvant être définis à n'importe quel point de l'interface.

d) Invariant $\langle K \rangle$

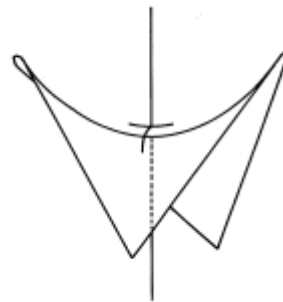
L'invariant $\langle K \rangle$ est défini par le produit moyen des courbures en un point de l'interface :

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{R_1} \cdot \frac{1}{R_2} \right\rangle \quad \text{I-3}$$

- Si la courbure des cordes est la même, $\langle K \rangle$ est positif.
- Si les courbures sont différentes, $\langle K \rangle$ est négatif.
- Si $\langle K \rangle \gg 0$: le système est dit ouvert. C'est le cas des empilements de billes, ou des pores totalement isolés les uns des autres dans un solide.
- Si $\langle K \rangle \ll 0$: le système est dit connecté (interfaces en « selle de cheval »). C'est le cas de la plupart des milieux poreux (poumons, tissus osseux, plâtres, bétons, éponges...).



$\langle K \rangle \gg 0$
Système ouvert



$\langle K \rangle \ll 0$
Système connecté

Figure I-9 Etats du système suivant la valeur de $\langle K \rangle$.

Une seule dimension est nécessaire et suffisante pour avoir la porosité. Il suffit de tracer une droite de manière aléatoire dans le matériau et de mesurer la quantité de solide et de non solide sur cette droite. La porosité est obtenue en répétant plusieurs fois l'expérience et en prenant la valeur moyenne. Il faut au moins une image à deux dimensions pour déterminer la surface spécifique, trois dimensions pour calculer $\langle H \rangle$ et $\langle K \rangle$.

Une fois ces invariants de Minkowski déterminés, les propriétés macroscopiques du matériau (en particulier les phénomènes de transport) peuvent être simulées et calculées. Insistons sur ce point : lors de l'analyse d'une image obtenue en tomographie 3D, le but n'est pas de savoir qu'à un endroit précis de l'échantillon se trouve du solide ou du liquide. Le but est de calculer les invariants de Minkowski permettant de construire un modèle mathématique ayant exactement les mêmes invariants, donc les mêmes propriétés de transport à l'échelle macroscopique. A l'échelle atomique, l'échantillon observé et le modèle mathématique peuvent être totalement différents.

Il est souvent utile d'avoir recourt à plusieurs techniques d'imagerie afin de modéliser les différents phénomènes observés, sachant qu'il n'existe pas de technique unique capable de nous fournir toutes les informations sur la morphologie d'une microstructure. Depuis quelques années, il est possible de reconstituer des images (3D) en utilisant des techniques plus performantes et plus évoluées tel que : stéréoscopie, microscopie optique confocale, la micro-tomographie X, IRM, tomographie FIB^(*), microscopie RX cohérents...

Il est possible aussi d'obtenir une représentation (3D) de la structure poreuse en utilisant l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [22]. Dans cette méthode l'espace poreux est codé en pavés élémentaires (voxels) par l'application de gradients de champs. Une mesure quantitative de la porosité est alors possible même si le pore est fermé. Actuellement, le point faible de cette technique réside principalement dans la résolution : la limite inférieure est de l'ordre de 50 μm dans les conditions les plus favorables.

Dans le tableau suivant, nous comparons les avantages et inconvénients des principales techniques d'imagerie. Plusieurs critères de comparaison ont été choisis concernant la résolution spatiale, la zone maximale observée, la taille maximale de l'échantillon et les conditions de préparation de l'échantillon.

^(*) FIB : Focused Ion Beam (Faisceau d'ions focalisés). Une image tridimensionnelle est obtenue par enlèvement de tranches de matière nanométriques et prise de photos MEB à chaque étape.

e) Comparaison des techniques d'imagerie

Technique	Résolution spatiale	Zone maximale observée	Taille maximale échantillon	Séchage échantillon ?	Avantages	Inconvénients
Rayons X cohérents	0.1 nm	100 µm	5 mm	Non	Résolution, éch. humide	Source synchrotron
MET	0.1 nm	500 µm	1 cm	Oui	Résolution	Ultravide, préparation des lames minces. Représentativité de l'échantillon.
AFM, STM	0.1 nm	100 µm	1 cm	Non	Ech. humides	Etude de surface, rugosité max. 5 µm.
Tomographie FIB	10 nm	50 µm	5 cm	Oui	Résolution 3D en volume la plus élevée existante	Ultravide. Représentativité de l'échantillon.
MEB	10 nm (FEG)	10 mm	10 cm	Oui	Simple	Ultravide, métallisation, étude de surface (pseudo-3D)
Stéréo-MEB	50 nm	10 mm	10 cm	Oui	3D mais uniquement en surface	Ultravide, métallisation
ESEM (MEB envir.)	100 nm	10 mm	10 cm	Vide partiel	Ech. partiellement humides	Etude de surface (pseudo-3D). Artefacts possibles.
Rayons X mous	100 nm	500 µm	5 mm	Non	Ech. en solution. Suivi d'hydratation en temps réel.	Source synchrotron
Microscopie confocale	200 nm	1 cm	10 cm	Non	Ech. humides	Echantillons transparents pour images 3D. Artefacts si fluorescence.
Morpho-rugosimètre	200 nm	10 cm	30 cm	Non	Simple et rapide	Etude de surface (pseudo-3D)
Microscopie optique	300 nm	1 cm	10 cm	Non	Simple et rapide	Etude de surface. Résolution limitée.
Stéréo-microscopie	300 nm	1 cm	10 cm	Non	Simple et rapide	Surface en 3D après reconstruction d'image. Résolution limitée.
Tomographie X haute résolution	700 nm	600 µm	5 mm	Non	3D en volume	Source synchrotron. Pb de représentativité de l'échantillon.
Tomographie X basse résolution	50 µm	10 cm	50 cm	Non	3D en volume	Résolution faible
IRM	50 µm	5 mm	1 cm	Non	3D en volume	Résolution faible

Tableau I-2 Comparaison des techniques d'imagerie.

2. Caractérisation de la porosité

a) Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure constitue l'un des plus anciens outils d'analyse de la structure poreuse des matériaux. Cette technique simple et rapide permet la détermination des paramètres texturaux des matériaux à porosité ouverte [23]. Le principe consiste à injecter un liquide non mouillant dans les pores d'un matériau, en exerçant des pressions croissantes contrôlées. Ce phénomène est traduit par la loi de Washburn, dans l'hypothèse de pores cylindriques.

$$R = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{I-4}$$

où R est le rayon du pore ; $\gamma = 0.48 \text{ N.m}^{-1}$ est la tension de surface ; θ (pris en général à 140°) est l'angle de contact entre le liquide et la surface du solide ; P est la pression exercée sur le liquide. En appliquant une pression croissante sur du mercure (liquide non mouillant), et en mesurant le volume introduit, nous pouvons en déduire le pourcentage de porosité totale et la distribution de diamètres d'entrée des pores (et non leur taille) [24, 25].

Bien que très utilisée, l'application de cette technique aux échantillons de plâtre pris comporte de nombreuses limitations. Tout d'abord, la mesure doit être effectuée sur des échantillons parfaitement secs (plus de 24h à l'étuve, pompage sous vide), ce qui constitue un risque important d'altération de la microstructure (microfissuration, déshydratation des cristaux de gypse...). De plus, l'intrusion de mercure ne peut pas être utilisée pour des échantillons fragiles dans lesquels les pressions élevées peuvent induire des déformations et une modification irréversible de la structure poreuse, ce qui rend cette mesure destructive.

Par ailleurs, il est impossible de suivre en continu l'évolution de la microstructure et de caractériser les phénomènes de prise et de durcissement, sans perturber le système. Par exemple, pour l'étude des pâtes de ciments, il faut réaliser un très grand nombre d'échantillons et stopper leur hydratation à des avancements croissants.

La validité de cette technique de caractérisation est plus ou moins contestée à cause des hypothèses concernant la forme des pores et leur accessibilité. Cependant, malgré ses imperfections, cette technique reste l'une des seules à pouvoir analyser des diamètres d'entrée de pores de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. Toutefois, le couplage des données de porosimétrie mercure, avec celles des distributions de tailles de pores données par des techniques plus performantes, comme la RMN permet une meilleure caractérisation du réseau poreux [26, 27]. L'intérêt principal de cette technique d'intrusion est d'apporter des informations sur la connectivité du réseau poreux, donc sur les phénomènes de transport. Par exemple, l'intrusion du mercure peut être directement reliée à la façon dont une solution saline pénètre le milieu poreux (études de diffusion et de durabilité).

b) Isothermes d'adsorption

Cette technique consiste à mesurer la quantité de molécules adsorbées par un échantillon à température constante. Il peut s'agir de l'adsorption de molécules organiques en solution, ou de l'adsorption d'un gaz par augmentation progressive de la pression dans une enceinte contenant un échantillon parfaitement sec. Moyennant quelques hypothèses (nombre de couches adsorbées, encombrement surfacique de la molécule de gaz utilisé...), il est possible de déduire la surface spécifique d'un solide (surface par unité de masse). Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller [28], plus connus sous les initiales BET.

Cette méthode permet par ailleurs de déterminer la distribution de tailles de pores et d'atteindre la porosité fine du matériau (< 200 nm) [29, 30], à partir de l'équation de Kelvin qui contrôle la condensation capillaire. Des tailles de pores allant de quelques Å sont accessibles et différents gaz sont utilisés (N_2 , H_2O , Ar, CO_2 ...). Cependant, comme dans le cas des techniques d'intrusion, cette méthode nécessite une étape préalable de séchage sous vide permettant d'extraire toutes les molécules adsorbées afin que l'ensemble de la porosité soit accessible. Ce prétraitement peut avoir de graves conséquences sur les caractéristiques de l'échantillon : un séchage insuffisant ne permet pas l'accès à l'ensemble du réseau poreux et peut entraîner une sous-estimation du volume adsorbé et par la suite de la surface spécifique totale de l'échantillon ; au contraire, un séchage trop important peut induire des modifications irréversibles de la microstructure étudiée (retrait, resserrement du réseau, microfissures, déshydratation, changement de phase, ...).

c) Diffusion aux petits angles

Les techniques de diffusion aux petits angles utilisent soit un rayonnement de neutrons (SANS), soit des rayons X (SAXS). Ce sont des techniques non invasives, non destructives et qui ne nécessitent pas de séchage préalable [31, 32]. Elles donnent accès à des quantités physiques moyennées sur l'échantillon entier, permettant une analyse détaillée des propriétés microstructurales et dynamiques des milieux poreux [33-37]. La mesure consiste en l'analyse de la distribution angulaire de l'intensité diffusée par l'échantillon (Figure I-10).

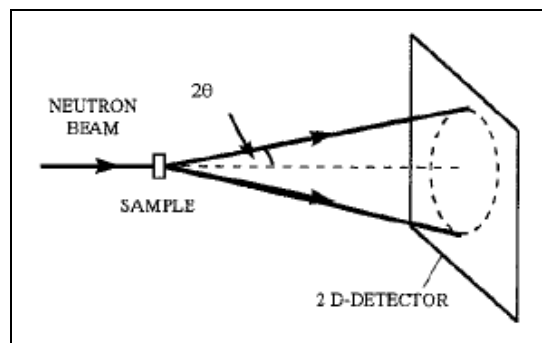


Figure I-10 Principe de mesure du rayonnement diffusé par l'échantillon en (SANS).

L'interprétation des données expérimentales nécessite un modèle permettant d'accéder à des paramètres caractéristiques des matériaux poreux (distribution de tailles de pores, porosité, surface spécifique, forme des pores...). Ainsi, une caractérisation de la microstructure est possible dans une gamme de tailles de pores assez large (de 1 nm à 1 μ m). Cette technique est malheureusement complexe à mettre en oeuvre, ce qui rend son utilisation en milieu industriel peu accessible. Elle nécessite une source synchrotron puissante (neutrons ou rayons X) et l'utilisation d'échantillons très fins, peu représentatifs de la microstructure étudiée. D'autres difficultés résident aussi dans l'interprétation des mesures effectuées sur des systèmes hétérogènes et complexes.

Dans le tableau suivant nous comparons les avantages et inconvénients des principales techniques de porosimétrie. Plusieurs critères de comparaison ont été choisis concernant les tailles de pores, la taille de l'échantillon et les conditions de préparation.

d) Comparaison des techniques de porosimétrie

Technique	Pores mini	Pores maxi	Taille maxi éch.	Séchage éch. ?	Avantages	Inconvénients
Isothermes d'adsorption	1 nm	200 nm	1 cm	Oui	Relativement simple	Vide poussé. Modèle de pores lisses. Influence de la polarité de surface pour N ₂ , CO ₂ ou H ₂ O. Pores de moins de 200 nm uniquement.
Thermo-porométrie par désorption d'eau (Madirel)	1 nm	10 µm	1 cm	Non	Echantillon humide. Extrusion d'eau complémentaire de la poro Hg (intrusion). Connectivité du réseau poreux.	Modèle comme pour la poro Hg. Manip très longue (2 jours). Impossible d'étudier des échantillons stoppés à jeune âge. Risque de modification de la microstructure par précipitation de cristaux lors de la désaturation.
Cryo-porométrie (DSC ou RMN)	1 nm	10 µm	1 cm	Non	Echantillon saturé. Véritable distribution de tailles de pores.	Modèle nécessaire. Altération possible de l'échantillon par passage à basse température.
Relaxométrie RMN	1 nm	0.1 µm	1 cm	Non	Echantillon saturé. Véritable distribution de tailles de pores. Température ambiante.	Modèle nécessaire. Forte influence de la présence d'ions paramagnétiques (Fe, Mn...).
Diffusion aux petits angles (SAXS, SANS)	1 nm	1 µm	1 cm	Non	Ech. Humide. Distribution de tailles de pores, surface spécifique.	Source synchrotron. Modèle nécessaire. Echantillons minces peu représentatifs.
Porosimétrie Mercure	4 nm	400 µm	1 cm	Oui	Large gamme de porosité. Connectivité du réseau poreux.	Modèle nécessaire. Diamètre d'entrée et non distribution de tailles de pores. Séchage. Mercure toxique.
Analyse d'images sur coupes MEB	100 nm	qq mm	10 cm	Oui	Large gamme de tailles	Imprégnation de résine, polissage pouvant induire des artefacts. Résolution limitée. Analyse d'image rapidement fastidieuse. Modèles nécessaires pour passer du 2D au 3D.
Analyse d'images 3D par tomo FIB	10 nm	qq µm	100 µm	Oui	Véritable distribution de tailles de pores, sans modèle	Calculs 3D très lourds, nécessitent un super-calculateur. Résolution limitée.
Analyse d'images 3D par tomo X	1 µm	1 mm	1 cm	Non	Véritable distribution de tailles de pores, sans modèle	Calculs 3D très lourds, nécessitent un super-calculateur. Résolution limitée. Synchrotron nécessaire pour descendre à 1 µm, si non résolution de 50 µm.
Analyse d'images 3D par IRM	50 µm	qq mm	1 cm	Non	Véritable distribution de tailles de pores, sans modèle	Calculs 3D très lourds, nécessitent un super-calculateur. Résolution limitée.

Tableau I-3 Comparaison des mesures de porosité

3. Suivi cinétique de l'hydratation et de la texturation des matériaux poreux

a) Calorimétrie isotherme

C'est l'une des techniques les plus utilisées dans l'étude cinétique de l'hydratation des liants hydrauliques [3]. Il s'agit d'une mesure continue du flux de chaleur dégagé au cours des différentes transformations dans une réaction d'hydratation. L'intégration de cette courbe de flux permet la déduction du degré d'avancement de cette réaction.

b) Conductimétrie

Cette technique permet de mesurer la conductivité ionique d'une pâte de plâtre au cours de la réaction d'hydratation. En utilisant le modèle empirique du NIST [38], $\sigma = \sigma_0 \cdot \beta \cdot \phi$, avec σ_0 la conductivité de la solution contenue dans les pores, reliant la conductivité de la pâte (σ) à la connectivité du réseau poreux (β) et à la porosité totale du matériau (ϕ), il est possible de déduire des informations sur le développement de la microstructure en continu.

c) La propagation des ondes ultrasonores

Les techniques ultrasoniques sont basées sur la propagation d'ondes mécaniques mettant en jeu de très faibles déformations. Ce sont des techniques capables de caractériser en continu et d'une manière non destructive l'évolution de l'état de texturation du réseau solide d'un matériau réactif (plâtre [7], ciment et mortier [39-44],...). La mesure consiste à suivre les variations des vitesses de propagation d'ondes ultrasonores dans un matériau donné. Il existe deux types d'ondes acoustiques : les ondes longitudinales (ou ondes de compression) et les ondes transversales (ou ondes de cisaillement). Généralement, la propagation d'une onde plane peut être décrite par le vecteur déplacement \vec{u} :

$$\vec{u} = \vec{U} \exp(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{I-5}$$

où U est l'amplitude du vecteur déplacement, ω est la pulsation de l'onde et \vec{k} est le vecteur d'onde.

L'onde longitudinale se caractérise par \vec{k} et \vec{u} parallèles (Figure I-11.a). L'onde transversale se caractérise par \vec{k} et \vec{u} perpendiculaires (Figure I-11.b).

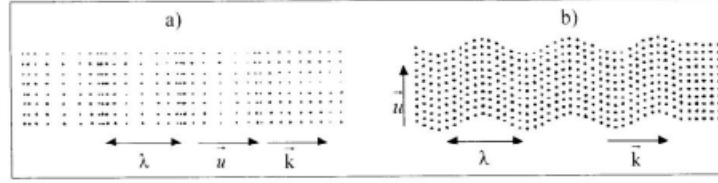


Figure I-11 Schéma de la propagation des ondes acoustiques : a) ondes longitudinales et b) ondes transverses[45].

Les ondes longitudinales se propagent à la fois dans les solides et dans les liquides. Elles permettent ainsi de caractériser l'évolution des matériaux cimentaires de l'état de pâte (mélange biphasique d'eau et de particules en suspension) jusqu'à l'état de solide dont les propriétés mécaniques sont bien définies. En revanche, les ondes transverses ne peuvent se propager que dans des systèmes solides. La première détection de l'onde transverse au cours de la prise d'un matériau est souvent interprétée par l'apparition du premier chemin percolant solide permettant de conduire l'onde d'un bout à l'autre de l'échantillon en cours de texturation. En supposant que le système étudié est suffisamment isotrope et homogène, il est possible d'avoir une estimation continue des modules élastiques du matériau [46] :

- le module élastique (module de Young) :

$$E = \rho V_T^2 \left(\frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \right) \quad \text{I-6}$$

- le module d'incompressibilité :

$$K = \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_T^2 \right) \quad \text{I-7}$$

- le module de cisaillement :

$$\mu = \rho V_T^2 \quad \text{I-8}$$

- et le coefficient de poisson :

$$\nu = \left(1 - 2 \frac{V_T^2}{V_L^2} \right) / \left(2 \left(1 - \frac{V_T^2}{V_L^2} \right) \right) \quad \text{I-9}$$

où V_T est la vitesse de l'onde transverse, V_L est la vitesse de l'onde longitudinale et ρ est la masse volumique du matériau étudié.

d) Résonance Magnétique Nucléaire en milieux poreux

Il existe une grande diversité de noyaux (H, Na, F, P,...) et de techniques RMN applicables aux milieux poreux, permettant de contribuer à la compréhension des caractéristiques microscopiques et macroscopiques.

o La relaxation magnétique du proton ^1H -RMN

La relaxation magnétique du proton est une technique non perturbante, facile à mettre en œuvre et applicable dans une large gamme de matériaux et de structures poreuses. Généralement utilisée dans l'étude de la dynamique des fluides dans les pores [47-54] et du confinement poreux [55-59], elle permet une mesure quantitative des caractéristiques physiques du réseau poreux. Par ailleurs, l'utilisation du proton comme noyau principal d'étude dans le cas des poreux et des liants hydrauliques en particulier (plâtre, ciment, mortier...), permet l'utilisation de l'eau de gâchage comme fluide naturel saturant les pores, sans avoir recours à des préparations préalables [26, 60-72] (séchage, intrusion de fluides non mouillants, stoppage de réactions...).

Les principes de base de la RMN sont rappelés en annexe. Le signal de relaxation est caractérisé par des temps de relaxation notés T_1 et T_2 associés respectivement aux pertes énergétiques entre les protons et le milieu environnant, et au déphasage entre protons. Ces temps de relaxation représentent le temps de vie du signal RMN après une excitation magnétique. Ces temps de relaxation sont sensibles au confinement poreux et à la dynamique de l'eau. Plus le confinement est important, plus la relaxation est rapide et donc plus le temps de relaxation est faible (Figure I-12).

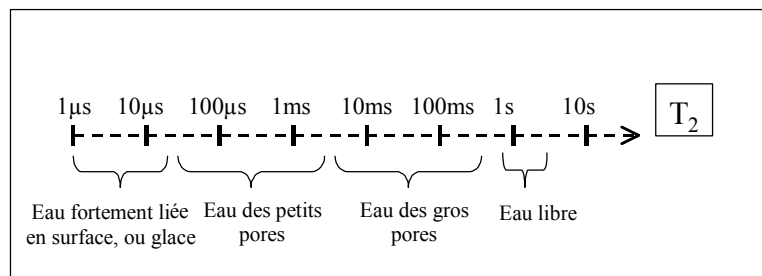


Figure I-12 Ordre de grandeur du temps de relaxation transverse T_2 associé à différents types d'eau.

L'étude de la relaxation magnétique en milieu poreux est généralement menée à champ magnétique constant, mais peut aussi l'être à champ variable. Il est alors possible de caractériser la dynamique des fluides à différentes échelles, depuis les mouvements très rapides des molécules dans le volume aux mouvements les plus lents aux voisinage des interfaces [50, 57, 73].

Une des applications nouvelles de la relaxation magnétique du proton en milieux poreux est la méthode de corrélation à deux dimensions (T_1 - T_2 , T_2 - T_2 , D - T_2 ...). Il s'agit d'une technique permettant de mettre en évidence les possibilités d'échange entre les différentes populations de protons saturant une structure poreuse (connectivité, phénomènes de transfert, durabilité...) [74].

○ *Les gradients de champ pulsés*

L'étude des propriétés des milieux poreux par la technique des gradients de champ pulsés (PFG, Pulsed Field Gradient) s'est développée depuis une vingtaine d'années [75-79]. Il s'agit d'une technique RMN fondée sur la mesure des coefficients d'autodiffusion des fluides en confinement dans les pores. Ce confinement influence le transport moléculaire du fluide. Cette mesure permet ainsi d'obtenir des informations structurales moyennées sur la totalité du milieu poreux étudié (tortuosité, diffusion...), pour des pores de dimension variant de 1 à 100 μ m environ. De façon générale, le déplacement des molécules est décrit par un propagateur moyen de diffusion $\bar{P}_s(\vec{R}, \Delta)$ qui représente la moyenne d'ensemble de la probabilité qu'a une molécule de se déplacer sur une distance \vec{R} pendant un intervalle de temps de diffusion Δ . Deux domaines de temps Δ donnent des informations différentes sur les milieux poreux :

- le domaine des Δ longs, pour des systèmes relativement homogènes, renseigne sur des paramètres structuraux de longue portée (connectivité, tortuosité...).
- le domaine des Δ courts, renseigne principalement sur l'état de confinement du pore et sur le rapport surface sur volume du milieu poreux.

○ *La cryoporométrie RMN*

Cette technique quantitative et facile à mettre en œuvre permet de caractériser la distribution de tailles de pores d'un matériau donné, à partir de la mesure des températures de fusion des fluides en confinement. Elle se base sur le fait que le point de fusion d'un liquide en état de confinement poreux diffère de celui d'un liquide hors confinement. Plus la taille du pore est faible, plus le point de solidification du liquide est bas. Le point de fusion d'un liquide confiné peut être exprimé par l'équation de Gibbs-Thomson :

$$\Delta T_f = T_f - T_f(a) = \frac{k}{a} \quad \text{I-10}$$

où ΔT_f est la variation du point de fusion du liquide hors confinement de température de fusion T_f et son état confiné dans pore de taille a , de température de fusion $T_f(a)$; k est une constante qui dépend des propriétés thermodynamiques du liquide confiné. Ainsi cette technique permet de remonter à la distribution de tailles de pores en se basant sur un certain nombre d'approximations et d'hypothèses qui ont été largement discutées dans le passé [80, 81], concernant la forme du pore, l'angle de contact entre le liquide et la surface, l'enthalpie de fusion du liquide et la densité du liquide cristallisé. En utilisant certaines séquences d'impulsions^(*) en RMN, il est possible de mesurer la quantité de liquide dans les pores et correspondant à chaque variation de température, sans que les protons solides (glace) ne soient pas détectables. Ainsi, le suivi de l'amplitude du signal RMN en fonction de la température de mesure permet de déduire la distribution poreuse par simple dérivée du signal. Dans ce cas l'équation de Gibbs-Thomson devient [80] :

$$\frac{\partial V}{\partial a} = \frac{\partial V}{\partial \Delta T_f} \frac{\partial \Delta T_f}{\partial a} = -\frac{k}{a^2} \frac{\partial V}{\partial \Delta T_f} \sim -\frac{k}{a^2} \frac{\partial S_{RMN}}{\partial \Delta T_f} \quad \text{I-11}$$

où S_{RMN} est l'amplitude du signal RMN, proportionnelle à la quantité de liquide disponible dans les pores. Cette technique a été appliquée dans le cas des gels de silices et des pâtes de ciment [58, 82-85]. Elle présente par contre une certaine difficulté d'interprétation des résultats (forme des pores, connectivité...). Elle peut être destructive dans le cas de microstructure fine (fissuration, effondrement...), par effets du cycle gel/dégel.

^(*) CPMG : séquence permettant d'acquérir la décroissance de l'aimantation transverse, voir Annexe A.2.c).

○ RMN du solide (^{29}Si , ^{27}Al)

La RMN du solide et spécialement celle du ^{29}Si est un outil de caractérisation de grande résolution et très bien adapté à l'étude des liants hydrauliques aussi bien cristallisés qu'amorphes. Cette technique permet de suivre le développement de la microstructure en enregistrant les signaux des tétraèdres SiO_4 , Q_0 à Q_4 correspondant au nombre de liaisons entre tétraèdres (de 0 à 4) [86, 87]. Par ailleurs, la RMN de l'aluminium ^{27}Al se développe depuis quelques années pour l'étude des phases d'aluminates dans le ciment [88].

e) Comparaison des techniques de suivi cinétique

Nous pouvons maintenant comparer les différentes techniques de suivi cinétique :

Technique	Taille maximale éch.	Avantages	Inconvénients
Calorimétrie isotherme	qq cm	Simple. En suspension diluée, permet l'étude des premiers instants en étalant les réactions dans le temps.	Superposition de phénomènes parfois difficile à déconvoluer. Premiers instants difficiles à mesurer.
Conductimétrie	10 cm	Simple. Modèle du NIST bien établi pour les pâtes.	Problème de désolidarisation des électrodes et du matériau pendant la prise \Rightarrow artefacts.
Ultrasons	10 cm	Suivi de prise relativement simple à mettre en œuvre.	Interprétation des signaux parfois difficile (superpositions d'ondes, interférences...). Désolidarisation des transducteurs et du matériau au cours du séchage \Rightarrow artefacts.
RMN bas champ magnétique constant	1 cm	Mesure sans contact. Permet d'isoler uniquement la contribution de l'eau. En bas champ, molécules d'eau dans les cristaux non détectables, ce qui permet de suivre la consommation d'eau par l'échantillon.	Interprétation plus fine nécessite la RMN du solide (très coûteuse) et « relaxomètre » pour des études de dynamique de l'eau aux interfaces.

Tableau I-4 Comparaison des techniques de suivi d'hydratation

4. Conclusion

Le plâtre est un matériau poreux polycristallin de microstructure fragile et sensible à toutes les préparations préalables susceptibles de l'altérer. Dans un tel système, il s'est avéré indispensable de travailler avec des techniques expérimentales non-destructives permettant d'étudier quantitativement des échantillons représentatifs, et de suivre sans perturbation l'évolution de leur texture de l'état de pâte (eau + particules en suspension) jusqu'à l'état de solide poreux, dont les propriétés d'usage sont bien définies. Les techniques les plus utilisées, que nous venons de présenter, reposent sur des principes différents et présentent des limitations différentes. Elles sont donc complémentaires.

La Résonance Magnétique Nucléaire, et en particulier la relaxation du proton, apparaît comme une technique privilégiée autour de laquelle va s'articuler notre travail. Elle nous permettra d'étudier des systèmes statiques ou dynamiques, et d'obtenir des informations à la fois sur la microstructure et sur la dynamique des fluides saturant la porosité du plâtre, sans perturbation du système.

Parallèlement, le croisement de ces résultats avec ceux obtenus par des techniques plus classiques (calorimétrie, ultrasons, microscopie MEB,...) permettra de comparer les observations locales et macroscopiques, afin de développer une approche multi-échelles et multi-techniques de la prise du plâtre.

D.Choix d'une méthode : La relaxation magnétique du proton

1. Critères de choix

Le principal intérêt de l'utilisation de la relaxation magnétique du proton en milieu poreux est qu'il s'agit d'une technique non destructive et non invasive, fournissant des informations sur la dynamique des molécules au voisinage des interfaces solide-liquide.

En effet, en choisissant un temps minimal d'observation de l'ordre de quelques centaines de microsecondes (largement supérieur au temps de relaxation des protons solides, typiquement de l'ordre de quelques microsecondes), le signal d'aimantation nucléaire n'est sensible qu'aux protons des liquides. Les protons du solide relaxent très rapidement et leur aimantation est indétectable dans ces conditions. Ainsi, la mesure de l'aimantation initiale du signal RMN, proportionnelle à la quantité de protons liquides, permet une mesure rapide et quantitative du volume de liquide présent dans une structure poreuse.

L'application de cette technique aux pâtes de plâtre nous permet de caractériser en continu l'évolution de sa microstructure à différentes échelles d'observations.

- (i) Au niveau microscopique, la mesure des temps de relaxation et de leurs fractions volumiques correspondantes permet d'avoir une information locale, sensible à la dynamique de l'eau au voisinage des interfaces solide/liquide.
- (ii) Au niveau macroscopique, cette même technique permet d'obtenir des grandeurs physiques moyennées sur la totalité de l'échantillon étudié (porosité et surface spécifique) et représentatives du matériau étudié.

2. Principe de la relaxation magnétique nucléaire (cas du proton)

Un échantillon est placé dans un champ magnétique permanent. Les spins nucléaires se trouvent tous alignés selon sa direction. Suite à l'application d'une excitation magnétique externe, la résultante globale des aimantations élémentaires \vec{M} de la population de spins est mise hors d'état d'équilibre thermodynamique. Son retour à l'état d'équilibre initial ne se fait pas instantanément, mais progressivement. On appelle « relaxation magnétique nucléaire » le phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers son état d'équilibre thermodynamique, suite aux interactions avec son environnement. Ce mouvement complexe dit de « précession libre et de relaxation » (Figure I-13) peut être décrit par deux processus distincts : (i) la relaxation longitudinale, correspondant à la récupération de l'aimantation longitudinale M_z et caractérisée par un ou plusieurs temps de relaxation T_1 ; (ii) la relaxation transversale, correspondant à la décroissance de l'aimantation transversale M_{xy} et caractérisée par un ou plusieurs temps de relaxation T_2 .

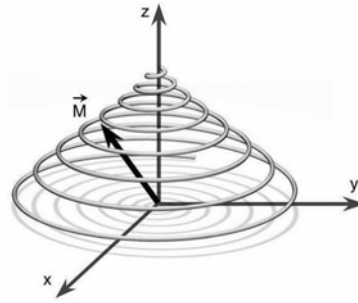


Figure I-13 Modélisation du mouvement de précession libre de l'aimantation magnétique totale (dans le cas de spins $1/2$).

Selon Bloch [89], les composantes de l'aimantation M_z et M_{xy} évoluent suivant les équations phénoménologiques :

$$\frac{d}{dt} M_z(t) = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad \text{I-12}$$

$$\frac{d}{dt} M_{xy}(t) = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2} \quad \text{I-13}$$

où M_0 définit l'aimantation à l'équilibre selon l'axe z, T_1 et T_2 sont les temps de relaxation correspondants respectivement à la récupération de la composante longitudinale et à la décroissance de la composante transversale de l'aimantation.

a) La récupération de la composante longitudinale M_z

Cette relaxation longitudinale dite relaxation "spin-réseau" correspond au retour à l'équilibre énergétique du système de spins après l'excitation magnétique externe (Figure I-14). Cette composante de relaxation traduit le transfert d'énergie entre le système de spins et son environnement. La constante de temps T_1 dépend de la mobilité des atomes ou de celle des molécules auxquelles ils appartiennent (ex : H_2O pour les protons). T_1 sera d'autant plus court que ces hydrogènes seront liés à de grosses molécules (ex : le glycérol). Le temps de relaxation T_1 de l'eau ultra-pure (après dégazage d' O_2 paramagnétique) est d'environ 3 secondes. Celui de l'eau (ordinaire) à 25°C est de l'ordre de 1 à 2 secondes, celui de l'eau dans les structures poreuses varie de quelques millisecondes à quelques centaines de millisecondes.

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad \text{I-14}$$

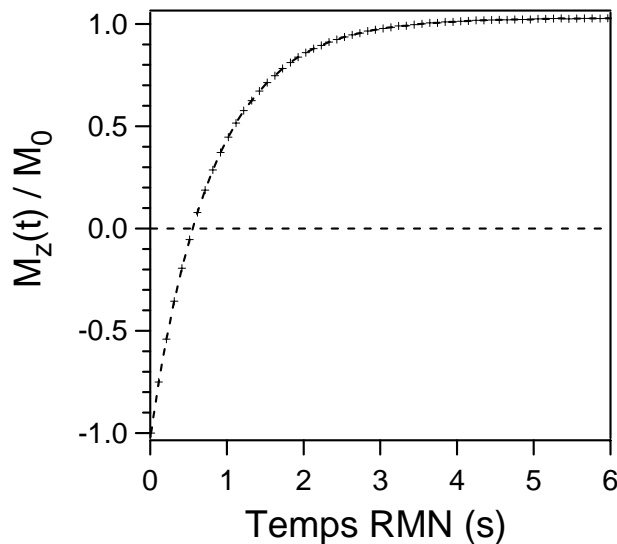


Figure I-14 Récupération de l'aimantation longitudinale $M_z(t)$ de l'eau saturant la porosité d'un échantillon de plâtre pris ($e/p=0.8$).

b) La décroissance de la composante transversale M_{xy}

La décroissance de la composante transversale se fait en général plus vite que le simple retour à l'équilibre de la composante longitudinale. Cette relaxation transversale est due au déphasage des aimantations nucléaires entre noyaux voisins. Cette décroissance est caractérisée par une constante de temps T_2 , appelé temps de relaxation "spin-spin", qui traduit la perte de cohérence de phase des spins après arrêt de l'excitation radiofréquence (Figure I-15).

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

I-15

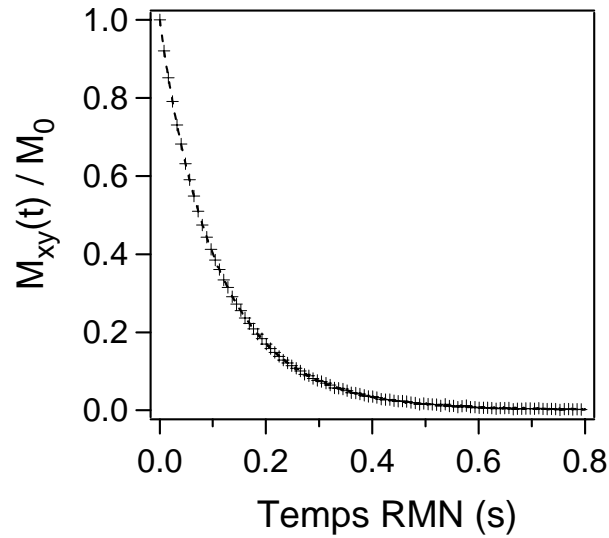


Figure I-15 Déclin de l'aimantation transversale $M_{xy}(t)$ de l'eau saturant la porosité d'un échantillon de plâtre pris ($e/p=0.8$).

En général, le temps de relaxation T_2 est toujours inférieur au T_1 (Figure I-16), il dépend lui aussi de la mobilité des molécules (i.e. temps de vie de la molécule d'eau à la surface, exprimé par le temps de corrélation, τ_c). Pour l'eau pure $T_2 \sim 3s$; pour l'eau confinée (de quelques ms à quelques centaines de ms).

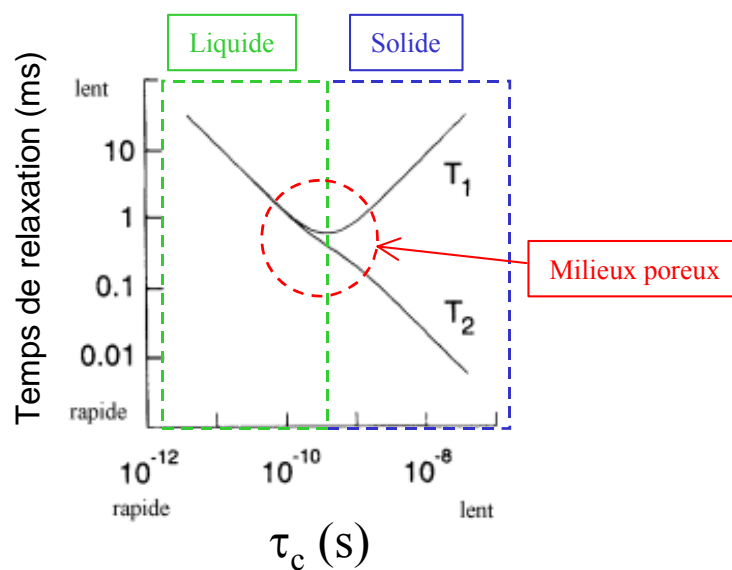


Figure I-16 Evolution des temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction du temps de corrélation.

3. Facteurs limitants de la relaxation d'un liquide dans un poreux

Quelle est l'origine de la relaxation des spins d'un liquide saturant une structure poreuse ? Il existe deux cas limites correspondants respectivement aux effets de diffusion de volume et de relaxation de surface (Figure I-17) [51].

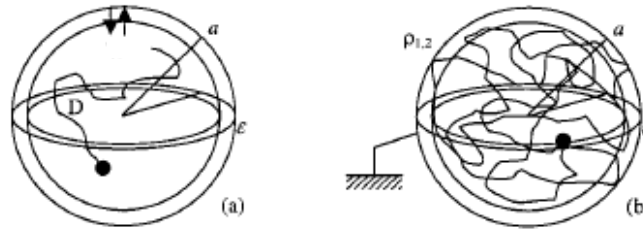


Figure I-17 Schéma des deux régimes « limitants » la relaxation dans un pore. (a) Régime de relaxation limité par la diffusion de volume (diffusion lente); (b) Régime de relaxation limité par la surface (diffusion rapide) [51].

Des expressions théoriques des vitesses de relaxation transverses (et longitudinales) ont été proposées dans la littérature dans ces deux cas limites [90-94]. La situation générale où les deux effets se produisent simultanément dans un pore de rayon r en présence d'un échange biphasique rapide entre les populations transitoirement à la surface et dans le volume des pores, a été décrite dans les travaux de thèse de Godefroy [51-53]. La relaxation est alors mono-exponentielle avec une vitesse de relaxation transverse donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \frac{\alpha}{r} \rho_{1,2} \frac{1}{1 + \frac{\rho_{1,2} r}{2D}} \quad \text{I-16}$$

où $T_{1,2 \text{ mesuré}}$ est le temps de relaxation mesuré (T_1 ou T_2), $T_{1,2 \text{ volume}}$ est le temps de relaxation de l'eau de volume, α est un paramètre de forme géométrique du pore (vaut respectivement 1, 2 ou 3 pour un pore plan, cylindrique ou sphérique) et D est le coefficient de diffusion du liquide. L'efficacité de la relaxation de surface est décrite par la vitesse $\rho_{1,2} = \lambda / T_{1,2 \text{ surface}}$ définie par le rapport entre l'épaisseur de la zone de liquide influencée par la surface ($\lambda \sim 1$ nm pour l'eau [95]) et le temps de relaxation $T_{1,2 \text{ surface}}$ pour les molécules d'eau en interaction forte avec la surface (et échangeables avec la phase volumique).

Pour identifier le processus limitant la relaxation, il suffit de comparer les vitesses de diffusion $2D/r$ et de relaxation de surface $\rho_{1,2}$.

a) Relaxation limitée par la diffusion de volume

Si $\rho_{1,2}r/(2D) \gg 1$, la relaxation est limitée par la diffusion de volume, l'équation (I.16) devient:

$$\frac{I}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{I}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \frac{2 \alpha D}{r^2} \quad \text{I-17}$$

Dans ce régime, la diffusion moléculaire des porteurs de spins n'est pas suffisamment efficace pour maintenir une aimantation homogène dans tout le pore et contrecarrer la relaxation de surface (Figure I-17.a). Ceci est le cas des matériaux possédant une forte valeur de relaxivité de surface $\rho_{1,2}$, ou le cas des pores de très grandes dimensions ($> \sim 100 \mu\text{m}$).

b) Relaxation limitée par l'interaction avec la surface

Dans le cas opposé où $\rho_{1,2}r/(2D) \ll 1$, la relaxation est limitée par l'interaction avec la surface, l'équation (I.16) prend alors la forme bien connue :

$$\frac{I}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{I}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \rho_{1,2} \frac{\alpha}{r} \quad \text{I-18}$$

Dans ce régime, le mouvement brownien permet à chaque molécule de fluide de diffuser rapidement et d'atteindre la surface. La relaxation est alors principalement limitée par les interactions au niveau de l'interface solide-liquide (Figure I-17.b). Ceci peut être le cas de matériaux possédant une faible valeur de relaxivité de surface $\rho_{1,2}$ ou le cas des pores de petites dimensions ($< \sim 10 \mu\text{m}$).

4. Informations texturales accessibles

a) Relaxation d'un liquide en confinement

Dans le cas de liquides confinés en milieux poreux, la relaxation est principalement due aux interactions solide-liquide à la surface des pores (Figure I-18). Ainsi, l'application de la relaxation magnétique nucléaire aux matériaux poreux et en particulier à l'étude texturale des matrices réactives (ciment, plâtre,...) en cours de développement, consiste généralement en l'approximation d'un échange biphasique rapide limité par l'interaction avec l'interface solide-liquide (Eq. II.15).

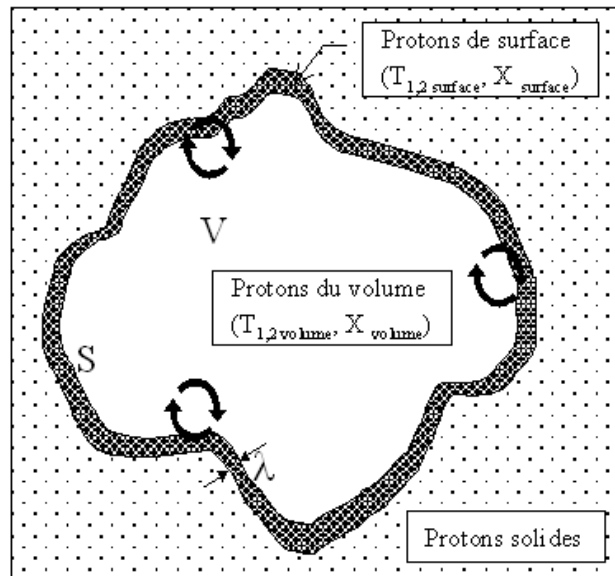


Figure I-18 Schéma d'un pore (vue en coupe) dans lequel coexistent les phases de surface $(T_{1,2\text{ surface}}, X_{\text{surface}})$ et de volume $(T_{1,2\text{ volume}}, X_{\text{volume}})$.

Dans ce régime, nous considérons que le liquide confiné dans un pore est composé de deux phases : une phase de volume dont le temps de relaxation est $T_{1,2\text{ volume}}$, de l'ordre de quelques secondes, et une phase affectée par la surface dont le temps de relaxation est $T_{1,2\text{ surface}}$, beaucoup plus court, et qui dépend essentiellement de l'interface étudiée. En supposant de plus que la vitesse d'échange entre des molécules la surface et le volume est supérieure à la plus grande vitesse de relaxation $(1/T_{1,2\text{ mesuré}})$, nous n'observons qu'un seul temps de relaxation, malgré la présence des deux phases [49, 60].

La vitesse de relaxation mesurée peut alors s'exprimer sous la forme :

$$1/T_{1,2 \text{ mesuré}} = X_{\text{volume}} / T_{1,2 \text{ volume}} + X_{\text{surface}} / T_{1,2 \text{ surface}} \quad \text{I-19}$$

avec, $X_{\text{volume}} + X_{\text{surface}} = 1$,

X_{surface} : fraction volumique de l'eau de surface.

X_{volume} : fraction volumique de l'eau de volume.

On a $1/T_{1,2 \text{ surface}} \gg 1/T_{1,2 \text{ volume}}$, nous pouvons donc écrire

$$1/T_{1,2 \text{ mesuré}} \approx 1/T_{1,2 \text{ volume}} + X_{\text{surface}} / T_{1,2 \text{ surface}} \quad \text{I-20}$$

En considérant que la géométrie du pore étudié est régulière, la fraction volumique de la phase surfacique peut être donnée par :

$$X_{\text{surface}} = \lambda S / V \quad \text{I-21}$$

avec, λ : l'épaisseur de l'eau influencée par l'interaction avec la surface.

S : la surface totale développée du pore.

V : le volume total d'eau saturant le pore.

Ainsi, la mesure du temps de relaxation peut être écrite sous forme d'une fonction de la taille moyenne du pore étudié (rapport surface/volume):

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \frac{\lambda}{T_{1,2 \text{ surface}}} \left(\frac{S}{V} \right) \quad \text{I-22}$$

Sachant que $1/T_{1,2 \text{ mesuré}} \gg 1/T_{1,2 \text{ volume}}$

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} \approx \frac{\lambda}{T_{1,2 \text{ surface}}} \left(\frac{S}{V} \right) = \rho_{1,2} \cdot \left(\frac{S}{V} \right) \quad \text{I-23}$$

b) Calcul de la surface totale développée et de la taille moyenne du pore

Dans le cas où le liquide vérifie l'hypothèse d'un échange biphasique rapide limité par l'interaction avec la surface, il est possible de déduire la surface totale développée par la structure poreuse en utilisant l'équation (I. 22)

$$S = \frac{V}{\rho_{l,2}} \cdot \left(\frac{I}{T_{l,2,mesuré}} - \frac{I}{T_{l,2,volume}} \right) \quad \text{I-24}$$

et la taille caractéristique du pore $\langle R \rangle$ peut être donnée par :

$$\langle R \rangle = \frac{V}{S} = \rho_{l,2} \cdot \left(\frac{T_{l,2,volume} \cdot T_{l,2,mesuré}}{T_{l,2,volume} - T_{l,2,mesuré}} \right) \quad \text{I-25}$$

Le volume V est déterminé par l'amplitude du signal tout au long de l'hydratation.

c) Distribution de tailles de pores

Dans le cas où coexistent dans le même matériau plusieurs systèmes de spins indépendants (pores de tailles différentes non-connectés, différentes affinités avec la phase solide...), le signal de relaxation ne peut plus être décrit par une seule exponentielle, mais par la somme de plusieurs exponentielles décrivant le signal de relaxation total :

$$M(t) = \int_{T_{l,2,min}}^{T_{l,2,max}} A(T_{l,2}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{l,2}}\right) dT_{l,2} \quad \text{I-26}$$

$A(T_{l,2})$ représente la densité de population continue ayant des temps de relaxation compris entre $T_{l,2}$ et $T_{l,2} + dT_{l,2}$. Pour un traitement mathématique du signal plus aisé, nous préférons la représentation discrète de cette expression donnée par :

$$M(t) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{l,2i}}\right) \quad \text{I-27}$$

Les A_i étant les poids de chaque population de temps de relaxation $T_{l,2i}$.

Il existe plusieurs procédures permettant de décomposer le signal de relaxation, du type ajustement multiexponentiel par calcul des moindres carrés, ou par application de la transformée de Laplace inverse au signal de relaxation. Ces procédures mathématiques permettent ainsi de déduire les constantes de temps des exponentielles et leurs poids respectifs.

Notons que la transformée de Laplace inverse donne souvent des résultats erronés (voire aberrants) à cause de sa grande sensibilité au bruit de la mesure, et à cause du fait qu'elle nécessite un retour complet du signal temporel brut à la ligne de base (problème inverse). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi la décomposition multiexponentielle par moindres carrés.

D'autres auteurs [96-99] font intervenir la méthode d'exponentielle élargie (Stretched Exponential Model) pour analyser la non-exponentialité du signal de relaxation magnétique (longitudinal et transverse). Dans ce cas le signal est alors décrit par l'expression :

$$M(t) = M_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{SE}} \right)^\alpha \right] \quad \text{I-28}$$

Ainsi, une distribution continue des temps de relaxation peut être donnée par l'ajustement de la valeur de la constante de temps τ_{SE} et du coefficient d'élargissement α . Cependant, cette description donne une divergence de la dérivée de l'aimantation à l'origine des temps, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Elle est également plus difficile à interpréter physiquement.

5. Spectromètre utilisé

L'étude présentée dans cette thèse a été menée au moyen du spectromètre bas champ (0.55 Tesla), Maran Ultra de *Oxford Instrument / Molecular Biotoools (Royaume-Uni)* disponible au Centre de Recherche du groupe Lafarge (LCR) et fonctionnant à la fréquence du proton à 23 MHz (Figure I-19). Le champ magnétique principal \vec{B}_0 est produit par un aimant permanent et les impulsions magnétiques (\vec{B}_1) sont émises par une bobine de radiofréquence. La zone d'homogénéité du champ magnétique couvre 3 cm de hauteur et 1.8 cm de diamètre, ce qui permet d'étudier des échantillons représentatifs de plâtre, ciment ou mortier.

Ce spectromètre est équipé d'un système de régulation automatique de la température de l'échantillon et d'un circuit de refroidissement à air comprimé sec, permettant de faire des mesures à des températures variables. Toutes les mesures présentées dans cette thèse ont été réalisées à 25°C. Il permet de mesurer des temps de relaxation longitudinal, T_1 , et transverse, T_2 . Il est également équipé d'un module supplémentaire permettant d'effectuer des séquences de « spin-lock » et ainsi de mesurer le temps de relaxation longitudinale $T_{1\rho}$ dans une gamme de fréquence pouvant varier entre 1 et 40 KHz.

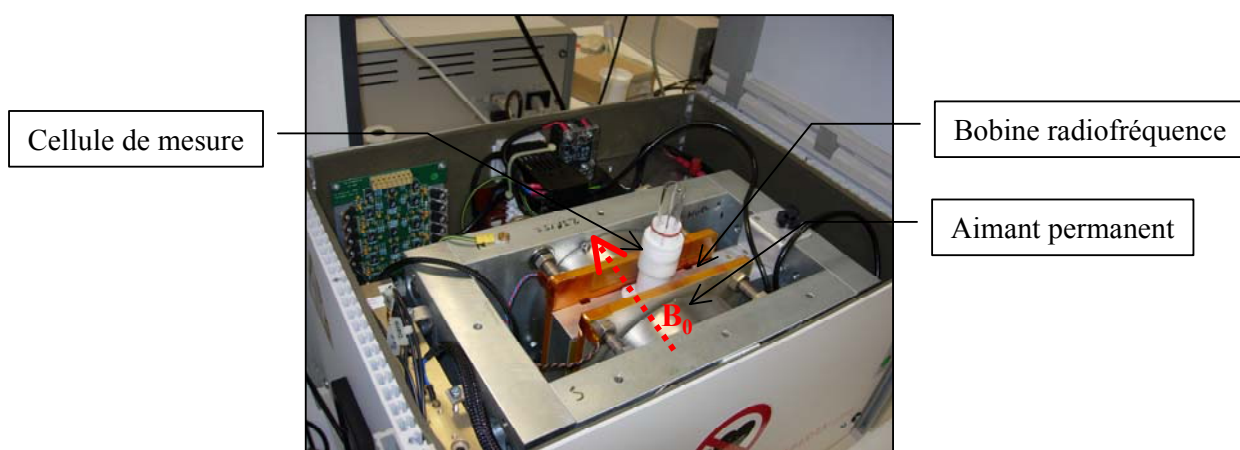


Figure I-19 Spectromètre Maran Ultra (0.55 Tesla / 23 MHz).

Cette méthode de relaxation magnétique nous permet d'aborder le suivi cinétique de l'hydratation du plâtre.

Chapitre II :

Cinétique d'hydratation et de texturation du plâtre

Nous traitons dans ce chapitre la cinétique d'hydratation du plâtre. Le suivi cinétique de ce phénomène par relaxation magnétique du proton nous a permis de déduire un degré d'avancement original, que nous comparons à celui déduit à partir des courbes de calorimétrie. Nous utilisons cet outil pour donner plus de détails sur la cinétique d'hydratation et sur l'influence des adjuvants. Enfin, nous proposons une étude de la texturation du plâtre par un suivi continu et non-destructif des observables de relaxation.

II. Cinétique d'hydratation et de texturation du plâtre

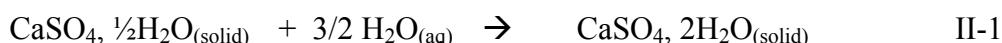
A. Les modèles d'hydratation du plâtre

1. Le modèle de dissolution - cristallisation

Les premières recherches sur l'hydratation de l'hémihydrate^(*) ont été l'œuvre de Lavoisier [100] en 1768, puis de Le Chatelier [101] en 1887, qui a proposé sa célèbre théorie de la dissolution - cristallisation :

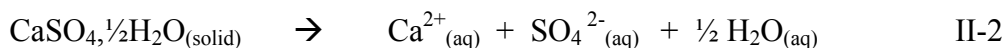
« les parcelles de sulfate de chaux anhydre, gâchées avec de l'eau, se dissolvent en s'hydratant et produisent une dissolution sursaturée ; d'autre part, cette même dissolution sursaturée laisse en même temps déposer, de différents côtés, des cristaux de sulfate hydraté. Ceux-ci vont en augmentant peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres, comme le font tous les cristaux qui se déposent lentement d'une dissolution saline. Cette cristallisation progressive continue aussi longtemps qu'il reste du sel anhydre pour se dissoudre et entretenir la sursaturation de la liqueur ».

Selon ce modèle, la force motrice de la réaction d'hydratation est la différence de solubilité apparente entre l'hémihydrate de départ et le gypse final. En effet, la réaction d'hydratation de l'hémihydrate correspond par sa stœchiométrie à la réaction inverse de la déshydratation du dihydrate (le gypse) :

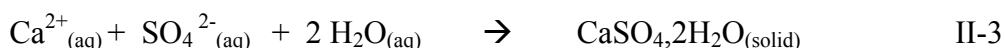


D'après Le Chatelier [101], cette transformation provient de deux mécanismes réactionnels successifs qui deviennent très rapidement simultanés:

- La dissolution de l'hémihydrate ($\Delta H = -20.32 \text{ kJ/mol}$):



- La précipitation du gypse ($\Delta H = +1.04 \text{ kJ/mol}$):



^(*) L'hémihydrate est le composé principal du plâtre. C'est la raison pour laquelle il est préférable de remplacer le terme « plâtre » (terme qui désigne le produit industriel sous forme de poudre) par « hémihydrate ».

Ainsi, la dissolution de l'hémihydrate conduit à une solution dont la concentration ionique est très supérieure à celle obtenue par dissolution du gypse dans les mêmes conditions opératoires. Il en résulte une précipitation spontanée de cristaux de gypse (Figure II-1). Dans ces conditions, on dit que la solution d'hémihydrate est sursaturée par rapport au gypse.

Le degré de sursaturation β est défini par :

$$\beta = \frac{K_{HH}}{K_G} \quad \text{II-4}$$

avec,

$$K_{HH} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) \quad \text{II-5}$$

K_{HH} , est la valeur de la constante de solubilité « apparente » de l'hémihydrate.

$a(\text{Ca}^{2+})$ et $a(\text{SO}_4^{2-})$, sont les activités « apparentes » des ions calcium et sulfate, et

$$K_G = a(\text{Ca}^{2+})_{\text{éq}} \cdot a(\text{SO}_4^{2-})_{\text{éq}} \quad \text{II-6}$$

K_G , est la valeur de la constante de solubilité du gypse.

$a(\text{Ca}^{2+})_{\text{éq}}$ et $a(\text{SO}_4^{2-})_{\text{éq}}$, sont les activités des ions calcium et sulfate en équilibre avec le gypse.

Sur la Figure II-1 est représentée l'évolution de l'activité de l'une des espèces ionique ($a(\text{SO}_4^{2-})$) en fonction de l'activité de l'autre espèce en solution ($a(\text{Ca}^{2+})$) : c'est le diagramme de solubilité du sulfate de calcium. Celui-ci fait apparaître la courbe de solubilité du gypse ($\beta_G = 1$, ligne continue) et la courbe de solubilité de l'hémihydrate ($\beta_{HH} = 1$, en pointillé).

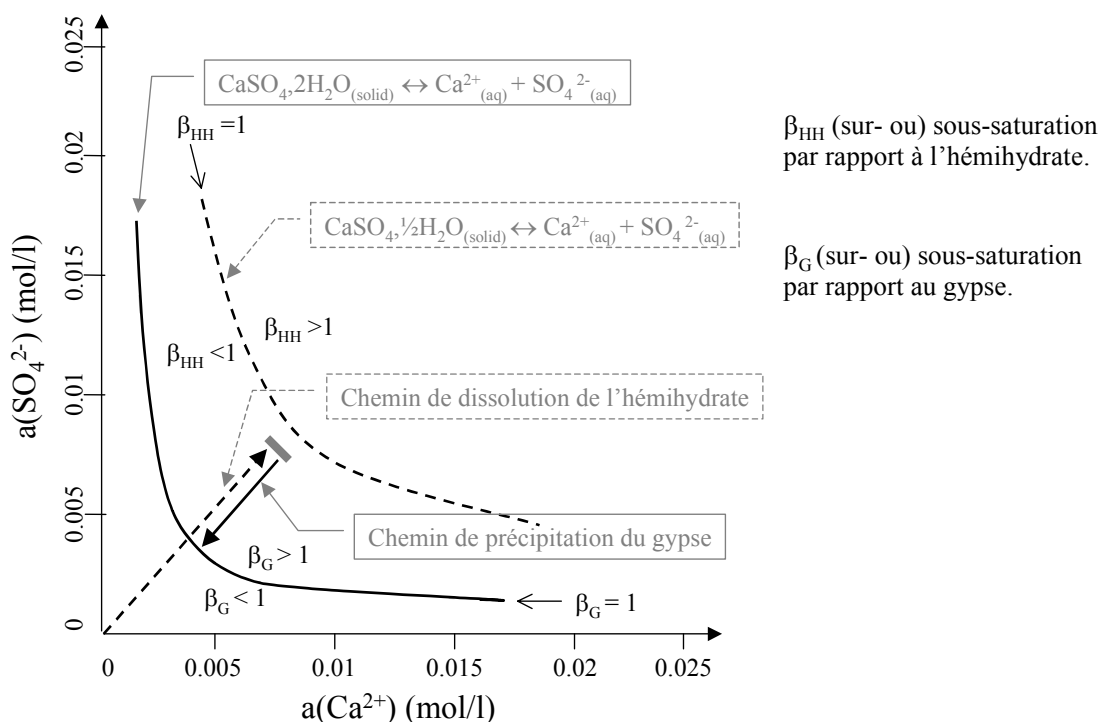


Figure II-1 Equilibre entre dissolution de l'hémihydrate et précipitation du gypse.

La flèche discontinue correspond au chemin de dissolution de l'hémihydrate et la flèche continue correspond au chemin de précipitation du gypse. Selon ce digramme, trois zones distinctes sont définies [9] :

- $\beta_G < 1$, la solution est sous-saturée par rapport au gypse. Cette situation est peu probable, car la dissolution de l'hémihydrate est très rapide.
- $\beta_G > 1$ et $\beta_{HH} < 1$, la solution est sursaturée par rapport au gypse et sous-saturée par rapport à l'hémihydrate. C'est la situation la plus fréquente.
- $\beta_{HH} > 1$, la solution est sursaturée par rapport à l'hémihydrate. Il est impossible d'atteindre cette situation, car le système ne peut pas dépasser la limite de la solubilité apparente de l'hémihydrate (trait pointillé).

2. Théories faisant intervenir la surface du solide initial

a) La germination hétérogène

Selon Ridge [102] (1969), le gypse peut apparaître à la surface de l'hémihydrate initial et croître ensuite à partir de ces germes. Cette production de dihydrate se fait d'une manière brutale et immédiate au moment de son contact avec l'eau par un mécanisme de germination hétérogène, sur des sites énergiquement favorables de la surface de l'hémihydrate initial. Sa quantité serait par contre insuffisante pour pouvoir entraîner aussitôt une précipitation significative. Dans ce modèle, la période de latence (état quasi-stationnaire, pendant lequel le système paraît ne pas évoluer) serait une période intermédiaire pendant laquelle ces germes entament une phase de croissance à partir des ions en solution, très lente compte tenu de leur faible surface extérieure.

b) La théorie colloïdale

Selon cette théorie [103-106], les grains d'hémihydrate se recouvrent d'une où de plusieurs espèces intermédiaires $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 2$) formant un « gel » qui empêche l'avancement de la réaction d'hydratation. C'est la cinétique de transformation du gel en gypse qui déterminerait la vitesse de cristallisation.

L'hémihydrate ne se dissoudrait donc pas directement en solution. C'est l'adsorption d'eau sur les particules d'hémihydrate qui générerait un dihydrate colloïdal qui se dissoudrait pour former une solution sursaturée par rapport au gypse. La période de latence apparaît ici comme une longue période de germination hétérogène.

c) Modèle de l'hydratation « topochimique »

Selon ce modèle [107, 108], ce n'est plus le solide initial qui se dissout dans l'eau et qui précipite sous forme hydratée à partir des ions disponibles dans la solution, mais au contraire c'est l'eau qui diffuse à travers la surface des grains de l'hémihydrate initial en provoquant à l'intérieur de sa structure une précipitation de germes de dihydrate. La croissance de cette nouvelle phase est alimentée par diffusion à l'état solide des molécules d'eau à travers l'interface ainsi créée.

D'après Sattler [109, 110], pour les pâtes de plâtres préparées avec des faibles rapports de gâchage (proches de la stœchiométrie), ce phénomène provoque la formation d'un matériau composite très dense (pratiquement imperméable) et qui a une grande tendance à gonfler.

D'autres auteurs comme Triollier [111, 112] en 1979, pensent qu'il peut y avoir un compromis entre le modèle de l'hydratation topochimique et la théorie colloïdale. Il suppose d'abord qu'il existe une adsorption de molécules d'eau sur les grains d'hémihydrate et une intégration ensuite de ces molécules dans le réseau cristallin au niveau des défauts de la structure.

3. Conclusion

Depuis ces modèles simples plus ou moins controversés, de nombreux travaux [3-5, 9, 13, 113, 114], ont été publiés pour décrire les mécanismes d'hydratation de l'hémihydrate, et ont montré une grande diversité dans les interprétations données à certaines étapes de l'hydratation (dissolution initiale, période de latence, accélération et fin du processus) qui ne peuvent être expliquées par la théorie de Le Chatelier seule, mais qui sont révélées par différentes techniques expérimentales (conductimétrie, calorimétrie...). D'où la nécessité de développer de nouvelles méthodes de mesure capables de suivre ces processus et de fournir des informations complémentaires dans la compréhension de cette réaction. Nous allons voir comment la Relaxation Magnétique Nucléaire, couplée avec la calorimétrie isotherme, permet d'avoir un éclairage nouveau sur le processus d'hydratation de l'hémihydrate.

B. Cinétique d'hydratation du plâtre

1. Caractéristiques du plâtre étudié

a) Granulométrie du plâtre étudié

Le plâtre utilisé est le Prestia (type β) en provenance de l'usine de Mériel du groupe LAFARGE. Il s'agit d'un plâtre pur à $\sim 96\%$ en hémihydrate, avec essentiellement des impuretés de gypse résiduel ($\sim 0.3\%$) et calcite ($\sim 2.5\%$). L'observation de ce plâtre par microscopie électronique à balayage (MEB) révèle la présence de grains d'hémihydrate mal cristallisés de différentes formes (Figure II-2).

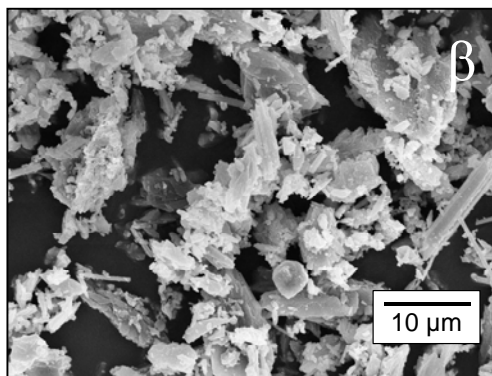


Figure II-2 Image MEB (Microscope JEOL 5800LV / 15 kV) du plâtre Prestia (type β).

L'analyse granulométrique de ce plâtre (Figure II-3) montre une distribution de grains de tailles variées, avec la présence de deux populations principales autour de $56\ \mu\text{m}$ et autour de $7\ \mu\text{m}$.

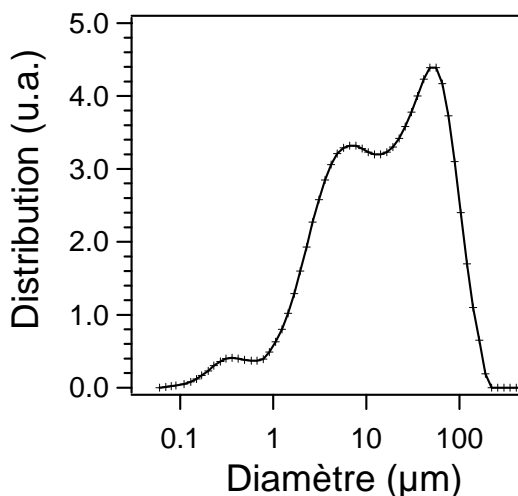


Figure II-3 Granulométrie du plâtre Prestia (type β).

b) Contrôle de la densité d'impuretés paramagnétiques du plâtre

Nous avons réalisé des expériences de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sur des échantillons du plâtre étudié, de façon à identifier le type d'impuretés paramagnétiques qu'il peut contenir. Le spectre (Figure II-4) montre la présence d'une structure hyperfine à 6 pics (multiplicité $2S+1=6$) caractéristique du manganèse Mn^{2+} de spin $S=5/2$ [115-117], mais en quantité extrêmement faible vu le gain important ($G = 10^5$) pour pouvoir le mesurer. Nous notons la présence d'un pic supplémentaire très fin pour un champ magnétique de 3300 Gauss, caractéristique d'électrons non appariés ($g = 2$).

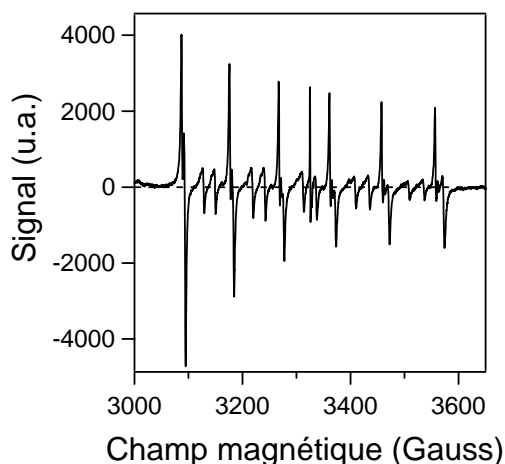


Figure II-4 Spectre RPE d'une poudre de plâtre Prestia.

Les spectres de la Figure II-5 montrent l'effet de l'utilisation d'ustensiles métalliques pendant le gâchage du plâtre. Nous observons l'apparition d'un large pic centré autour de 2500 Gauss, caractéristique du Nickel et présentant une surface beaucoup plus importante que celle développée par le pic du manganèse de structure hyperfine (voir Figure II-4).

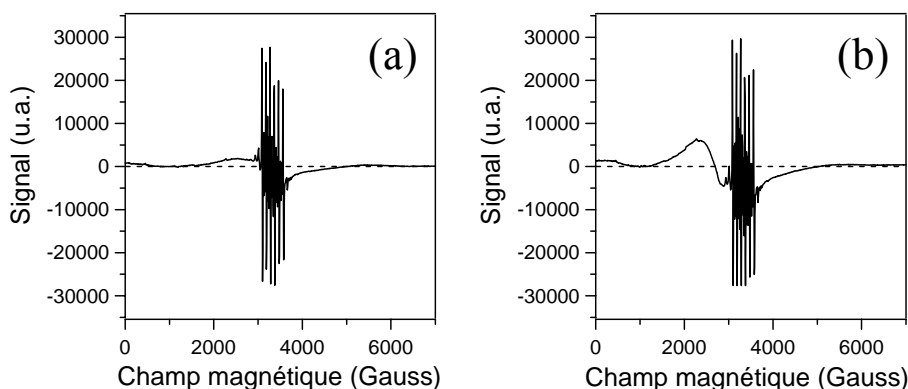


Figure II-5 (a) Spectre RPE d'une poudre de plâtre Prestia de référence (voir Figure II-4 pour le détail des pics). (b) Spectre RPE de la même poudre de plâtre, ayant été en contact avec une cuillère métallique.

Ainsi, nous montrons que l'utilisation d'ustensiles métalliques pendant le gâchage du plâtre (ou durant toute autre manipulation de la poudre) peut induire une augmentation importante de la densité d'impuretés paramagnétiques dans le mélange (eau + plâtre) et peut présenter un risque de fausser l'interprétation des signaux de relaxation RMN. D'où la nécessité d'utiliser des ustensiles de gâchage totalement dépourvu d'impuretés paramagnétiques (ex. Téflon). Ceci dit, la quantité d'impuretés paramagnétiques mise en évidence par cette expérience de RPE reste très faible et n'est donc pas à l'origine de la relaxation magnétique de l'eau aux interfaces du plâtre.

c) Gâchage du plâtre

Le gâchage du plâtre se fait avec de l'eau déminéralisée à un rapport e/p (eau/plâtre) donné. La même quantité de plâtre (500 g) est utilisée à chaque gâchée pour avoir la meilleure reproductibilité possible. Un mode opératoire précis pour mélanger la poudre et l'eau est suivi, car le malaxage influence fortement les propriétés finales du matériau :

- le plâtre est saupoudré dans l'eau en 30 secondes, en veillant à éviter l'incorporation de bulles d'air,
- le mélange repose une minute à fin que toute la poudre soit en contact avec l'eau et que le mouillage soit le plus homogène possible,
- le malaxage de la pâte est ensuite réalisé pendant 30 secondes en faisant 30 mouvements hélicoïdaux avec la spatule en Téflon (mouvements en forme de 8),
- la pâte repose pendant 30 secondes,
- le malaxage est de nouveau effectué comme précédemment pendant 30 secondes,
- la pâte est ensuite introduite dans un insert en verre et pesée,
- l'insert est lui même introduit dans un tube à essai scellé pour éviter toute évaporation d'eau de gâchage.

2. Résultats du suivi cinétique par RMN du proton et calorimétrie

a) Quantitativité de la mesure RMN (séquence CPMG)

En utilisant la séquence de mesure CPMG^(*) et lorsque le temps minimal d'observation choisi est suffisamment long (de l'ordre de quelques centaines de microsecondes), i.e. largement supérieur au temps de relaxation des protons solides, typiquement de l'ordre de quelques microsecondes, l'amplitude du signal RMN est proportionnelle au nombre de molécules d'eau mobiles de l'échantillon.

Dans le but de calibrer notre mesure, nous présentons sur la Figure II-6 l'évolution de l'amplitude du signal RMN du proton en fonction du volume d'eau disponible dans la cellule de mesure. Ces mesures ont été effectuées par application de la séquence d'échos de spins (CPMG), permettant une acquisition rapide du signal d'aimantation transverse. Cette figure montre une évolution linéaire de l'amplitude du signal d'aimantation en fonction du volume d'eau introduit. Ainsi, il est possible de quantifier non destructivement et en continu la quantité d'eau disponible dans une structure poreuse donnée, en utilisant cette simple loi de proportionnalité.

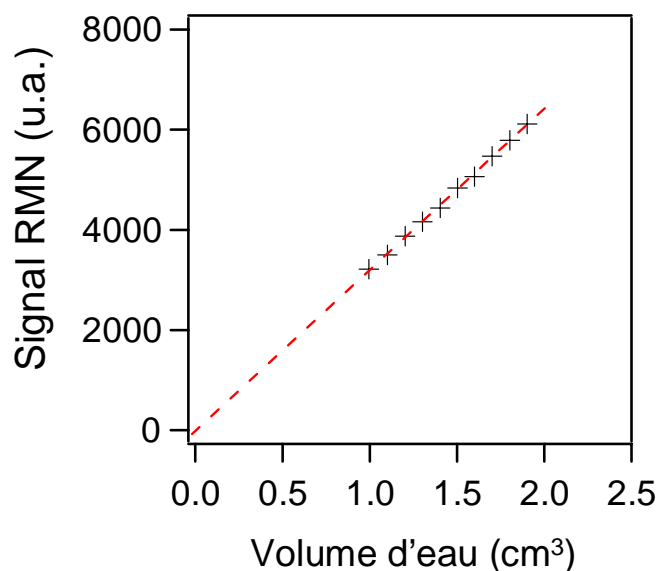


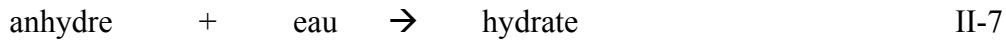
Figure II-6 Proportionnalité du signal d'aimantation RMN au volume d'eau totale introduite dans la cellule de mesure.

^(*) CPMG : séquence permettant d'acquérir la décroissance de l'aimantation transverse, voir Annexes A.2.c).

b) Mise au point d'un degré d'avancement RMN du proton

Notre mesure RMN n'est sensible qu'aux protons mobiles correspondant à des molécules d'eau liquides et évaporables [61, 118-120]. En effet, l'utilisation d'un délai d'attente τ assez long entre les impulsions radiofréquence 90-180° dans la séquence de mesure CPMG (tel que $2.\tau = 0.8$ ms), permet de s'affranchir de toutes les composantes de relaxation rapides pouvant correspondre à des protons solides appartenant à une structure cristalline (cristaux de gypse) ou très fortement liés aux interfaces solides [58, 83, 121, 122].

Ainsi, la quantification en continu de la consommation d'eau de gâchage, est directement reliée à l'avancement de la réaction d'hydratation :



Dans ces conditions, nous définissons le signal d'aimantation transverse normalisé $M_{norm}(t, t_{hydr})$ en fonction du temps d'acquisition RMN t (variant entre 0 et 0.8 s) et du temps d'hydratation t_{hydr} (variant entre 0 et 120 min) par:

$$M_{norm}(t, t_{hydr}) = \frac{M(t, t_{hydr})}{M(0, 0)} \quad \text{II-8}$$

où $M(t, t_{hydr})$ est la décroissance de l'aimantation transverse mesurée (en unités arbitraires) et $M(0, 0)$ est son amplitude initiale au moment du gâchage du plâtre avec l'eau (obtenue par extrapolation à $t_{hydr} = 0$ min).

La Figure II-7 représente les courbes de relaxation de l'aimantation transverse (obtenues par application de la séquence CPMG) de l'eau saturant une pâte de plâtre ($e/p=0.8$), au début ($t_{hydr} = 5$ min) et à la fin ($t_{hydr} = 120$ min) du processus d'hydratation.

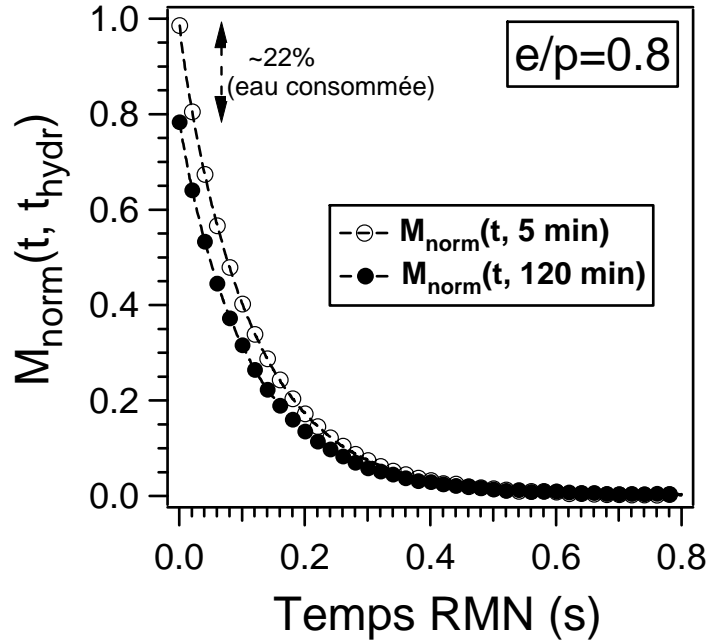


Figure II-7 Variation de l'aimantation transverse de l'eau saturant une pâte de plâtre ($e/p=0.8$), entre le début ($t_{\text{hyd.}} = 5 \text{ min}$) et la fin de la prise ($t_{\text{hyd.}} = 120 \text{ min}$).

Cette figure montre une variation de l'amplitude d'aimantation transverse de l'eau entre le début et la fin de la réaction d'hydratation. Dans le cas d'un rapport de gâchage $e/p=0.8$, cette consommation est égale à $\sim 22\%$ de l'eau initiale. Tout au long de la réaction d'hydratation la consommation d'eau peut être quantifiée par l'expression suivante : $1 - M(0, t_{\text{hydr}})/M(0, 0)$.

Dans le but de relier cette consommation d'eau progressive à un éventuel degré d'avancement de la réaction d'hydratation (ou degré d'hydratation), nous avons choisi de rapporter cette consommation expérimentale à celle prévue par la chimie (Eq. II.1). En utilisant le rapport des masses molaires correspondant à la réaction d'hydratation (Eq. II.1), il est possible de déduire le rapport de gâchage stœchiométrique $(e/p)_{\text{stoi}} = 0.186$. Ainsi, pour un rapport de gâchage expérimental $(e/p)_{\text{exp}}$, la consommation d'eau théorique (stœchiométrique) est donnée par l'expression suivante : $(e/p)_{\text{stoi}} \cdot \phi / (e/p)_{\text{exp}}$, où ϕ est la pureté du plâtre étudié en hémihydrate. A la fin de réaction d'hydratation ($t_{\text{hyd.}} \rightarrow \infty$), nous pouvons écrire :

$$1 - \frac{M(0, t_{\text{hyd.}} \rightarrow \infty)}{M(0, 0)} = \frac{(e/p)_{\text{stoi}} \cdot \phi}{(e/p)_{\text{exp}}} \quad \text{II-9}$$

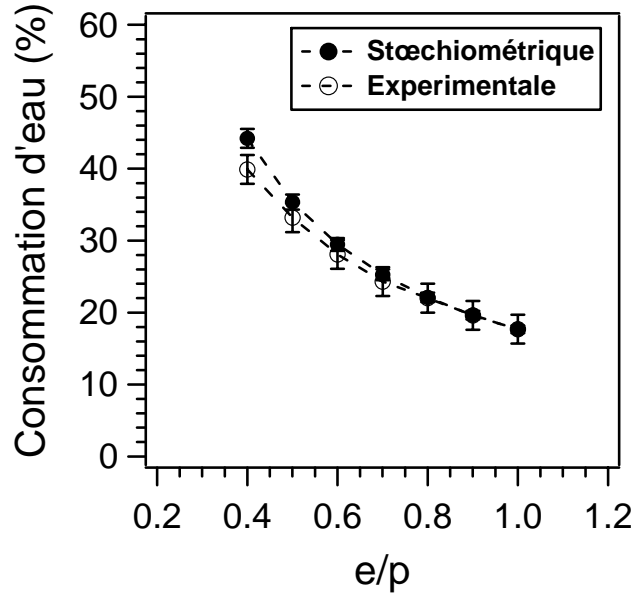


Figure II-8 Comparaison entre la consommation d'eau stœchiométrique (chimie d'hydratation du plâtre) et expérimentale (mesurée par relaxation magnétique du proton) en fonction du rapport de gâchage e/p , au bout de 2 heures d'hydratation du plâtre.

La Figure II-8 présente l'évolution de la consommation d'eau expérimentale et stœchiométrique (i.e. théorique), pour différents rapports de gâchage du plâtre (de 1 à 0.4). Cette figure montre clairement une croissance de la consommation d'eau avec la diminution du rapport de gâchage. Cependant, nous observons l'apparition d'une légère différence entre la consommation d'eau expérimentale (obtenue par normalisation du signal d'aimantation RMN) et celle déduite par calcul stœchiométrique, qui devient de plus en plus importante vers les faibles rapports de gâchage. Cette différence peut être expliquée par la haute viscosité des pâtes de plâtre à faible e/p , induisant une hydratation incomplète même au bout de 2 heures de réaction. Pour prendre en compte cet écart entre les consommations d'eau expérimentale et stœchiométrique, nous définissons le degré d'hydratation RMN d'une pâte de plâtre par [122] :

$$\alpha(t_{hyd.}) = \left(1 - \frac{M(0, t_{hyd.})}{M(0, 0)}\right) / \left(1 - \frac{M(0, t_{hyd.} \rightarrow \infty)}{M(0, 0)}\right)$$

$$= \left(1 - \frac{M(0, t_{hyd.})}{M(0, 0)}\right) / \left(\frac{(e/p)_{stoi}}{(e/p)_{exp}} \cdot \phi\right)$$
II-10

avec $0 \leq \alpha(t_{hyd.}) \leq 1$

c) Comparaison avec la calorimétrie isotherme

Nous avons comparé le degré d'hydratation RMN avec celui obtenu par intégration du flux de chaleur mesuré en calorimétrie isotherme. Ces mesures calorimétriques sont effectuées à l'aide d'un calorimètre isotherme multi-canal (*TAM Air, Thermometric, Suède*) à 25°C, c'est à dire à la même température que les mesures RMN. Pour chaque mesure, 3 g de plâtre sont placés dans une cellule de mesure de 10 mL. La quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'un rapport de gâchage e/p précis, est ensuite placée dans des seringues au dessus de la poudre anhydre. Le système est ensuite laissé à l'équilibre durant deux heures, pour éliminer toutes les fluctuations de la température dues à l'introduction de la cellule à l'intérieur du calorimètre. L'eau est par la suite injectée à l'intérieur de la cellule et l'acquisition des mesures commence. Le malaxage est effectué manuellement pendant une minute par l'intermédiaire d'une hélice en téflon, placée à l'intérieur de la cellule calorimétrique et permettant un malaxage homogène de toute la poudre disponible. Le dégagement de chaleur est ensuite enregistré pendant deux heures, ce qui permet de couvrir la totalité de la réaction d'hydratation du plâtre.

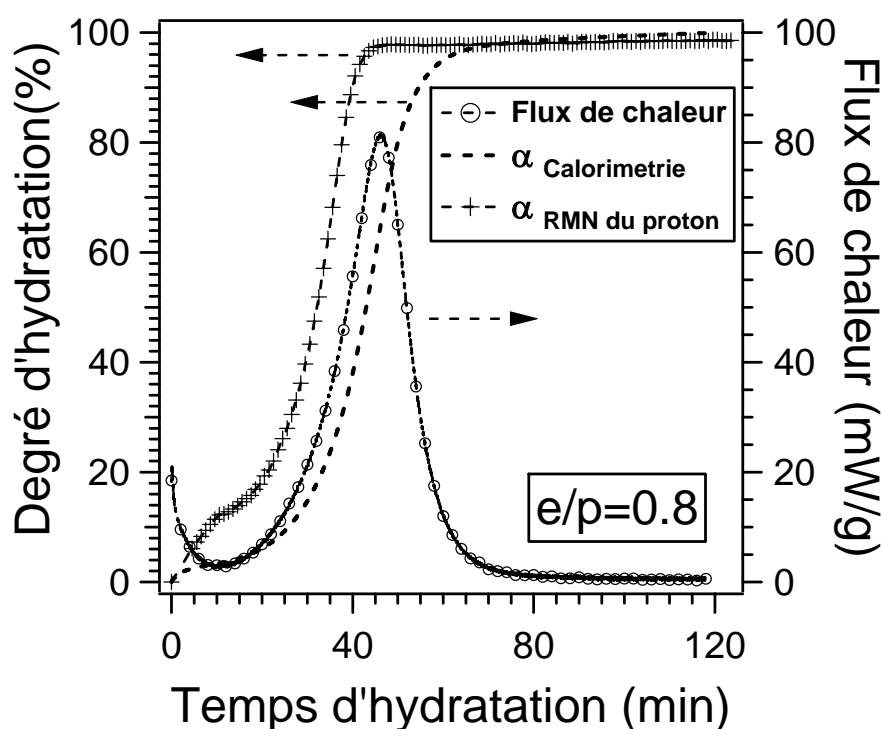


Figure II-9 Comparaison entre le degré d'hydratation obtenu par RMN du proton et celui obtenu par intégration de la courbe de flux de chaleur mesuré en calorimétrie isotherme, pour une pâte de plâtre ($e/p=0.8$).

Sur la Figure II-9 est représentée la superposition des degrés d'hydratation obtenus par RMN du proton (normalisation de l'aimantation totale) et par calorimétrie isotherme (intégration du flux de chaleur mesuré) d'une pâte de plâtre ($e/p=0.8$). Le dégagement de chaleur présenté correspond aux mesures corrigées, en prenant en compte la constante de temps τ du calorimètre utilisé ($\tau \sim 80$ s, correction au premier ordre):

$$Signal_{corrigé} = Signal_{brut} + \tau \frac{dSignal_{brut}}{dt} \quad \text{II-11}$$

Sachant que le processus d'hydratation est souvent interprété comme une compétition entre deux phénomènes principaux, la dissolution de l'hémihydrate (processus exothermique, -20.32 kJ/mol) et la précipitation des cristaux de gypse (processus endothermique, +1.04 kJ/mol) [9], trois étapes principales peuvent être identifiées à partir de cette figure.

Dès le gâchage de la poudre anhydre avec l'eau, nous observons une rapide augmentation linéaire du degré d'avancement RMN associée à un faible dégagement de chaleur durant les 10 premières minutes. A ce stade, la réaction est limitée par la précipitation du gypse.

Après 10 minutes, nous observons une accélération importante du processus d'hydratation. En effet, les deux techniques montrent une augmentation sigmoïdale du degré d'avancement. Cette étape témoigne d'une compétition importante entre la dissolution de l'hémihydrate (phénomène prépondérant du dégagement de chaleur mesuré par calorimétrie isotherme) et la précipitation massive de cristaux de gypse (principalement mesurée par RMN du proton).

Au-delà de 45 minutes, nous observons une légère augmentation du degré d'hydratation calorimétrique. Durant cette étape, la réaction est plutôt limitée par la dissolution de l'hémihydrate. Cette étape marque la fin de la réaction d'hydratation par le retour de la concentration de la solution à sa valeur d'équilibre, correspondant à la solubilité des cristaux de gypse dans l'eau (~ 2.65 g/L).

Nous remarquons un écart assez important entre les degrés d'avancement donnés par les deux techniques, malgré la correction de la courbe de dégagement de chaleur par la constante de temps du calorimètre utilisé. Le degré d'hydratation déduit des mesures de calorimétrie isotherme est systématiquement en retard par rapport à celui donné par la RMN du proton.

Une des explications de ce phénomène peut être donnée par l'étape linéaire initiale (10 premières minutes) que révèle le degré d'hydratation RMN. En effet, durant cette étape initiale de contact de la poudre anhydre avec l'eau, il est possible que certaines molécules d'eau se trouvent fortement adsorbées à la surface de l'hémihydrate, sans qu'elles soient révélées par un dégagement de chaleur important. Ces molécules étant indétectables par les mesures RMN, leur disparition peut induire une consommation rapide d'eau « virtuelle » (diminution de l'aimantation totale de l'eau), induisant une accélération du degré d'hydratation.

Cependant, il est évident que ces deux techniques expérimentales fournissent des informations complémentaires. En effet, la mesure RMN à bas champ magnétique est sensible aux premiers instants de l'hydratation (affinité de l'eau avec la surface, adsorption d'eau sur les grains anhydres...) et à la consommation d'eau tout au long de la précipitation des cristaux de gypse. Parallèlement, la calorimétrie isotherme détecte un dégagement de chaleur moyenné entre les différents processus intervenants pendant l'hydratation du plâtre (mouillage de la poudre, dissolution de l'hémihydrate, cristallisation du gypse...).

3. Influence de la fluidité de la pâte

La Figure II-10 présente une comparaison entre les degrés d'hydratation donnés par RMN du proton et par calorimétrie isotherme dans le cas de deux pâtes de plâtre de différentes fluidités $e/p=1$ et 0.4 . En observant l'évolution initiale ($t_{hyd.} \leq 20$ min) du degré d'avancement mesuré en RMN du proton pour les deux pâtes de plâtre $e/p=1$ et 0.4 , nous notons que la cinétique d'hydratation est beaucoup plus rapide pour l'échantillon le plus fluide ($e/p=1$). Ceci est probablement l'effet d'une accessibilité aux grains d'hémihydrate beaucoup plus faible dans le cas de l'échantillon le moins fluide ($e/p=0.4$) induisant une diffusivité restreinte de l'eau. Ce résultat montre ainsi l'extrême sensibilité de la mesure RMN, à toutes les variations physico-chimiques de la microstructure (fluidité, viscosité, tortuosité...).

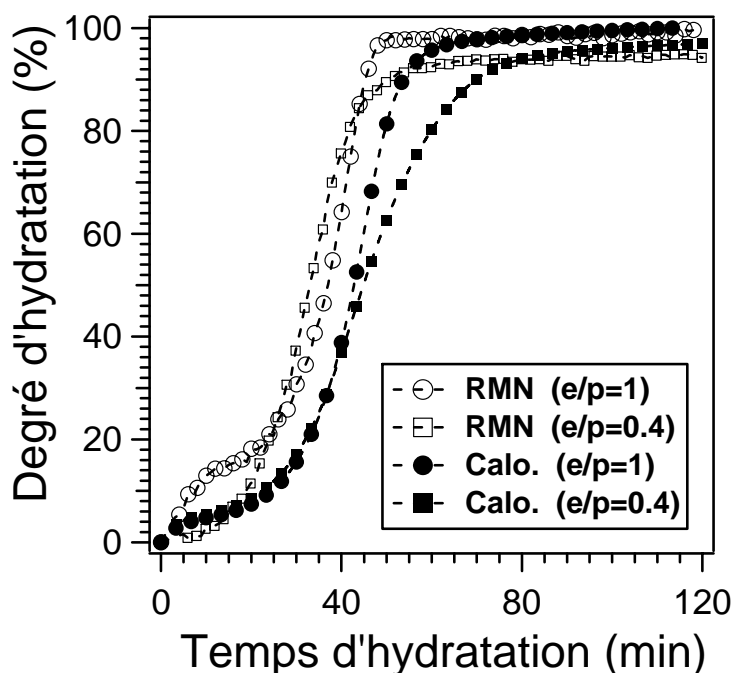


Figure II-10 Evolution des degrés d'avancement RMN du proton (bas champ) et calorimétrie isotherme, pour deux pâtes de plâtre préparées avec des rapports de gâchage $e/p=1$ et 0.4 .

Cependant, l'évolution initiale ($t_{hyd.} \leq 20$ min) des degrés d'hydratation déduits à partir des mesures calorimétriques ne montrent aucune différence significative entre ces deux pâtes de plâtre préparées avec deux rapports de gâchage extrêmement différents. En effet, la consommation d'eau rapide observée sur les mesures initiales du degré d'hydratation RMN

dans le cas de $e/p=1$, ne peut être expliquée par une simple précipitation rapide de cristaux de gypse car aucun dégagement de chaleur ne peut lui être associé pendant cette période.

Néanmoins, l'absence de dégagement de chaleur observé pendant les dix premières minutes peut s'expliquer par une compétition entre la précipitation instantanée endothermique de germes de gypse dès le contact de la poudre avec l'eau (faible $\sim 1\text{kJ/mol}$), et les dégagements de chaleur exothermiques associés au mouillage de la poudre et au début de la dissolution.

L'évolution sigmoïdale observée sur les degrés d'avancement déterminés par les deux techniques expérimentales témoigne d'ailleurs de la forte compétition entre la dissolution exothermique de l'hémihydrate et la précipitation endothermique du dihydrate (gypse).

Au-delà de 30 minutes, l'avancement RMN est en avance par rapport à celui donné par les mesures calorimétriques, tout en gardant la même évolution sigmoïdale et en se stabilisant à la même valeur d'avancement finale.

Dans le cas de l'échantillon le moins fluide ($e/p=0.4$), seulement 95% du degré d'hydratation est atteint après deux heures de réaction. Ce phénomène a été observé précédemment par Sattler et al. [110] et a été interprété par un effet d'hydratation topochimique (dit topotactique), susceptible d'apparaître vers les faibles rapports de gâchage. Dans son modèle, l'auteur suppose que ce type d'hydratation se traduit par l'apparition d'une microstructure très compacte (micro-cristallites de gypse avec une très forte densité d'enchevêtrement) formant un piège pour l'eau interstitielle et bloquant ainsi l'avancement de la réaction.

4. Modification de la cinétique

Dans ce paragraphe, nous cherchons à mettre en évidence l'effet des modificateurs de cinétique (accélérateur / retardateur) sur l'évolution globale du degré d'avancement déduit des mesures RMN du proton.

a) Accélération de la cinétique

L'accélérateur de prise choisi ici est le gypse naturel broyé. Il s'agit de semences de gypse broyé obtenues par broyage de monocristaux de gypse naturel (provenant d'Espagne) et tamisées à 100 μm . Un pourcentage de semences croissant précis (par rapport à la masse de plâtre initial) est ensuite mélangé avec la poudre de plâtre anhydre et gâché à $e/p=0.8$.

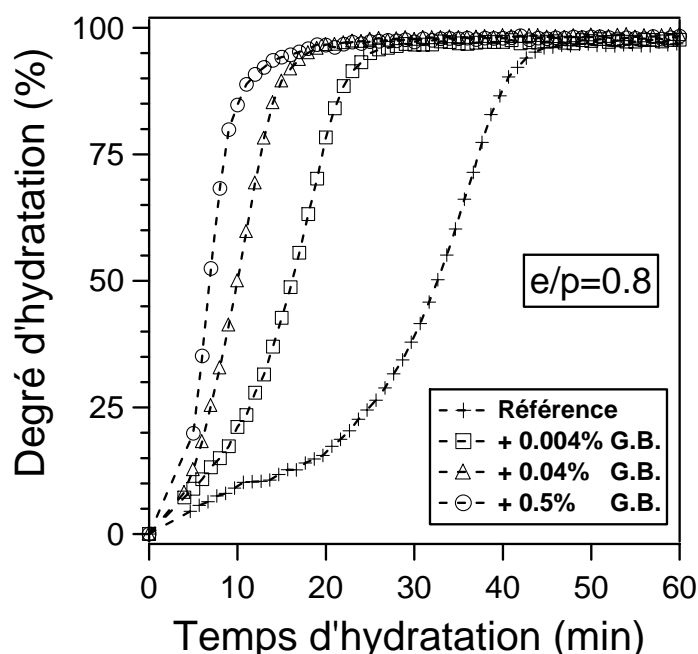


Figure II-11 Evolution du degré d'hydratation RMN à bas champ magnétique en fonction du pourcentage de gypse broyé ajouté au moment du gâchage, pour une pâte de plâtre ($e/p=0.8$).

La Figure II-11 présente l'évolution du degré d'hydratation déduit à partir des mesures RMN du proton à bas champ magnétique en fonction du pourcentage de semences de gypse broyé (G.B.) ajouté. Cette figure montre nettement l'efficacité de cet ajout dans l'accélération du processus d'hydratation. Nous observons une accélération globale du processus d'hydratation avec un rétrécissement net de la période initiale d'allure linéaire précédant l'évolution sigmoïdale observée pour l'échantillon de référence.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à cet effet accélérateur provoqué par l'ensemencement du système par du gypse broyé [4, 102, 108, 123]. Ces phénomènes d'accélération sont généralement attribués à l'augmentation de la surface spécifique et, par suite, au déclenchement d'une précipitation massive de cristaux de gypse par l'intermédiaire d'une nucléation hétérogène au niveau des surfaces disponibles.

b) Retardement de la cinétique

Le retardateur choisi ici est un sel de calcium d'un acide aminé poly-condensé (provenance Tricosal, Allemagne), plus connu sous le nom de « *Retardan P* ». Il s'agit d'un retardateur qui, dilué dans l'eau de gâchage du plâtre, permet de décaler le temps de prise sans pour autant modifier la cristallisation du produit final [124].

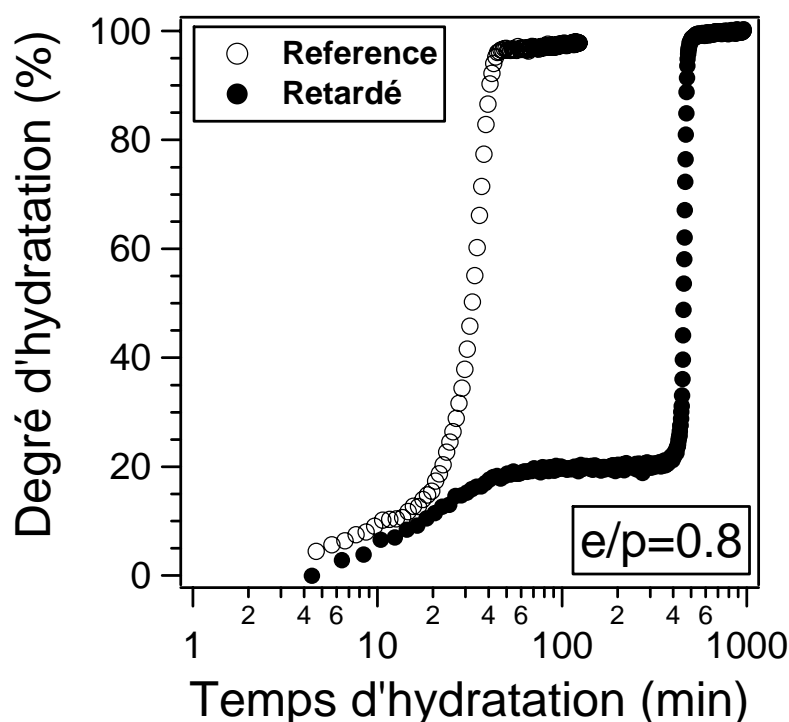


Figure II-12 Evolution du degré d'avancement RMN avec ou sans retardateur de cinétique pour une pâte de plâtre ($e/p=0.8$).

La Figure II-12 présente l'évolution du degré d'avancement RMN du proton d'une pâte de plâtre de référence ($e/p=0.8$) et une autre gâchée en présence de 0.1% de « *Retardan P* » en masse par rapport au plâtre. Cette figure montre un effet spectaculaire de cet adjuvant sur le processus d'hydratation.

D'abord nous observons quasiment la même évolution linéaire initiale que sur l'échantillon de référence, sauf qu'elle dure plus longtemps (30 min au lieu de 10 min). Ceci montre qu'en présence de ce retardateur, le « mouillage » initial du plâtre avec l'eau (dissolution rapide d'une partie de l'hémihydrate initial + adsorption des molécules d'eau sur les grains d'hémihydrate) se fait sur une durée plus longue sans modification observable de l'allure de la courbe. Durant cette période initiale, l'apparition des premiers germes de dihydrate, et par la suite leur développement, est freinée par la présence de ce retardateur : en s'adsorbant à la surface des cristaux de gypse, le retardateur inhibe potentiellement leur croissance.

Dans une seconde étape, nous notons l'apparition d'une longue période d'induction au cours de laquelle les molécules de retardant se fixent sur les germes de gypse en cours de développement et sur les nouveaux sites de nucléation [124].

Enfin dans une dernière étape, lorsque toutes les molécules de retardateur sont consommées, nous observons une précipitation massive des cristaux de gypse (évolution sigmoïdale du degré d'hydratation).

Par ailleurs, notons que le degré d'avancement maximal atteint à la fin du processus d'hydratation est légèrement supérieur dans le cas des pâtes de plâtre retardées. Ceci est probablement dû à l'allongement net de la période initiale de « mouillage ».

C. Texturation du plâtre

Le terme « texturation » désigne ici l'ensemble des processus de mise en place de la porosité et d'arrangement de la matière à l'intérieur du matériau poreux. Nous nous intéressons ici à la capacité de la technique de relaxation magnétique du proton à bas champ magnétique à caractériser en continu la texturation des pâtes de plâtre, sans aucune perturbation du système. Ces mesures de relaxation du proton ont été obtenues par application continue de la séquence de mesure CPMG (voir Annexe A.2.c)) permettant d'acquérir les signaux de décroissance de l'aimantation transverse. Les paramètres de cette séquence ont été choisis de façon à ce que le rapport signal / bruit soit toujours supérieur à 500.

1. Ajustement continu des signaux au cours de la prise

Un ajustement multi-exponentiel est effectué sur la totalité des signaux de relaxation (au cours de la texturation du matériau) par un affinement de type « moindre carrés » afin de déduire en continu les paramètres texturaux du plâtre au cours de la prise. Le nombre d'exponentielles est ensuite déduit en fonction du meilleur ajustement obtenu (meilleur coefficient de corrélation et minimum de résidu). Cette décomposition multi-exponentielle a été effectuée sur la totalité des signaux de relaxation de l'eau saturant la pâte de plâtre dès son gâchage jusqu'à la prise finale du matériau (après 2 heures du gâchage). Le meilleur ajustement des signaux de décroissance de l'aimantation et la meilleure reproductibilité des résultats ont été obtenus avec une fonction bi-exponentielle (Figure II-13) [125].

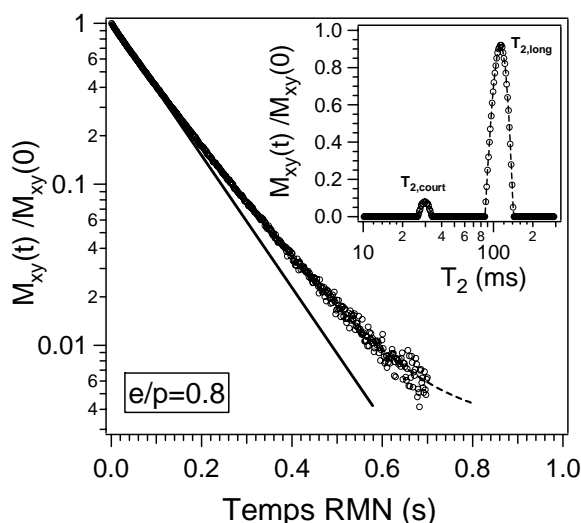


Figure II-13 Décroissance de l'aimantation transverse normalisée de l'eau saturant la porosité d'un échantillon de plâtre pris ($e/p=0.8$) et distribution des temps de relaxation obtenue par transformée de Laplace inverse du signal. Le trait continu correspond à une décroissance mono-exponentielle.

Pour prendre en compte la diminution progressive de la quantité d'eau disponible dans la pâte et accompagnant la texturation du matériau. Nous avons choisi de normaliser le signal de relaxation mesuré au cours de l'hydratation par son amplitude au moment du gâchage $M_{norm}(t, t_{hyd.}) = M(t, t_{hyd.}) / M(0, 0)$. Dans ce cas, la forme bi-exponentielle du signal peut s'écrire :

$$M_{norm}(t, t_{hyd.}) = P_1(t_{hyd.}) \exp\left(-\frac{t}{T_{2, long}(t_{hyd.})}\right) + P_2(t_{hyd.}) \exp\left(-\frac{t}{T_{2, court}(t_{hyd.})}\right) + c \quad \text{II-12}$$

où $(P_1, T_{2, long})$ et $(P_2, T_{2, court})$ sont respectivement la fraction volumique et le temps de relaxation correspondant à chacune des deux composantes du signal et c est la constante d'« offset » permettant d'ajuster asymptotiquement le bruit de mesure (typiquement de l'ordre de 10^{-3}).

Dans le premier chapitre, nous avons montré que le temps de relaxation mesuré est proportionnel au rapport Volume / Surface (V/S).

$$T_{2, mesuré}(t_{hyd.}) \approx \frac{I}{\rho_{1,2}} \cdot \left(\frac{V(t_{hyd.})}{S(t_{hyd.})} \right) \quad \text{II-13}$$

Nous démontrerons dans le chapitre suivant la validité de cette relation pour $T_{2, long}$ et $T_{2, court}$, tout au long de l'hydratation du plâtre. Afin de voir l'influence de ces deux paramètres (V et S), nous avons respectivement fait varier le volume poreux par le rapport de gâchage (e/p), et la surface spécifique par l'ajout de gypse broyé.

2. Influence du rapport de gâchage (e/p)

Les figures II-14 et II-15 présentent l'évolution cinétique des fractions volumiques (P_1 , P_2) et des temps de relaxation transverses ($T_{2,long}$, $T_{2,court}$), associés aux deux composantes de relaxation de l'eau dans les pâtes de plâtre préparées avec différents rapports de gâchage ($e/p=1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4$). Sachant que le temps de relaxation transverse T_2 est une observable entropique de la relaxation traduisant la dynamique des molécules d'eau au voisinage des interfaces solide-liquide [126], la mesure de deux composantes de relaxation différentes tout au long de la réaction d'hydratation peut être interprétée par la présence de deux populations d'eau de différentes dynamiques:

- (i) La première population possédant la plus grande fraction volumique P_1 (Figure II-14) et le temps long de relaxation $T_{2,long}$ (Figure II-15-a), peut être associée à un grand réservoir d'eau de grande mobilité et servant à alimenter à la fois la réaction d'hydratation et la porosité qui se crée au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (diminution progressive de P_1 en fonction du temps d'hydratation).
- (ii) La deuxième population possède la plus faible fraction volumique P_2 (Figure II-14) et le temps court de relaxation $T_{2,court}$ (variant entre 10 et 50 ms) (Figure II-15-b). Il s'agit d'une population qui reste très faible au début de l'hydratation, mais qui subit une amplification progressive de son volume après la prise du matériau ($t_{hyd.} \sim 30$ min). Elle peut correspondre à une eau confinée entre les cristaux de gypse.

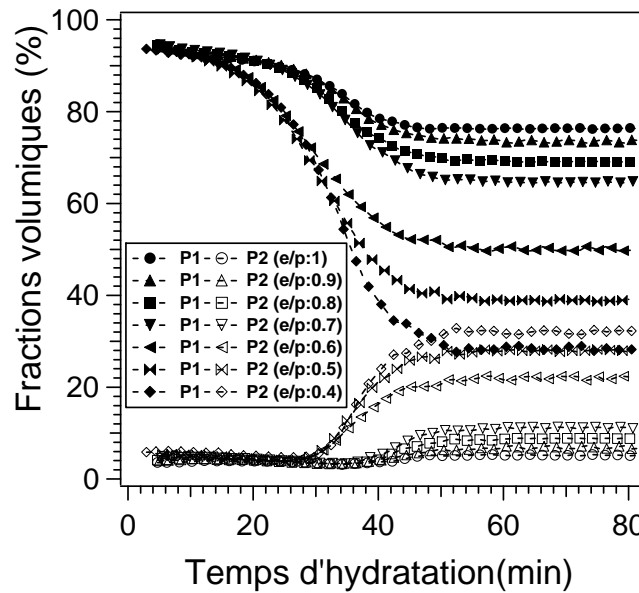


Figure II-14 Evolution cinétique des fractions volumiques P_1 et P_2 des deux populations d'eau au cours de la texturation du matériau, pour des pâtes de plâtre préparées avec des rapports de gâchage décroissants ($e/p=1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4$).

Parallèlement, nous notons sur la Figure II-15 que pour un rapport de gâchage donné, les évolutions des temps de relaxation ($T_{2,long}$, $T_{2,court}$) correspondant aux deux composantes de relaxation sont différentes durant tout le processus d'hydratation :

- (i) Pour $t_{hyd.} \leq \sim 35$ min, pour un e/p donné nous observons une diminution progressive du temps de relaxation $T_{2,long}$ (correspondant à la population d'eau la plus abondante et la plus mobile), mais aucune variation notable du temps de relaxation $T_{2,court}$ (correspondant à la population d'eau la moins abondante et de mobilité réduite) est observée.

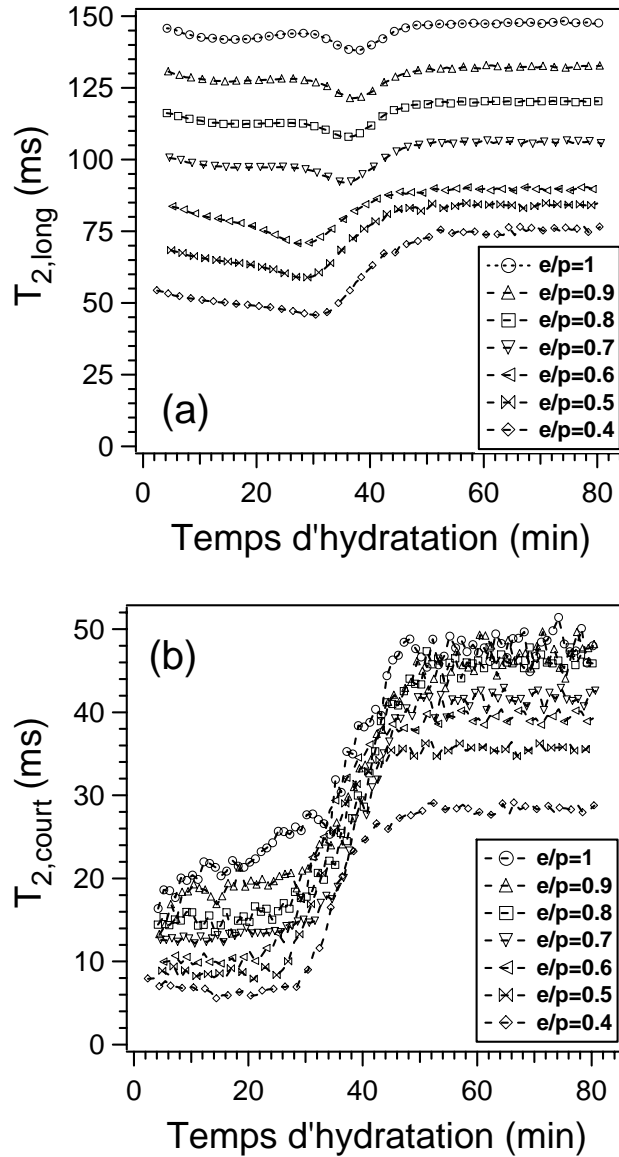


Figure II-15 Evolution cinétique des temps de relaxation transverses $T_{2,long}$ (15-a) et $T_{2,court}$ (15-b) au cours de la texturation du matériau, pour des pâtes de plâtre préparées avec des rapports de gâchage décroissants ($e/p=1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4$).

Durant cette phase initiale, nous pensons que la diminution progressive du temps de relaxation $T_{2,long}$ est principalement due à la compétition entre

- la dissolution de l'hémihydrate, phénomène qui a tendance à diminuer la surface spécifique totale (i.e. augmenter le T_2),
- la nucléation de nouveaux germes de gypse sur des sites préférentiels à la surface des grains d'hémihydrate (nucléation hétérogène) ou en solution (nucléation homogène), phénomène qui a tendance à augmenter fortement la surface spécifique totale (i.e. diminuer le T_2) et à devenir de plus en plus prépondérant.

Parallèlement, le fait qu'aucune variation notable n'est observée sur le temps de relaxation $T_{2,court}$ est à relier au fait qu'il n'existe pas encore de confinement poreux important durant cette première phase. Ainsi, le temps de relaxation $T_{2,court}$ mesuré pendant cette période peut être attribué à l'existence d'une population d'eau possédant une forte affinité avec les surfaces disponibles des grains d'hémihydrate.

(ii) Pour $t_{hyd.} \geq \sim 35$ min, nous observons une nette augmentation simultanée des temps de relaxation $T_{2,long}$ et $T_{2,court}$ correspondant aux deux composantes de relaxation de l'eau dans la pâte de plâtre. C'est à partir de ce moment que nous pouvons parler de confinement de l'eau, correspondant à l'apparition d'un véritable réseau poreux, qui se développe parallèlement à l'augmentation de la fraction volumique P_2 (Figure II-14). Cette augmentation des temps de relaxation peut être reliée

- pour $T_{2,long}$ et $T_{2,court}$, à la forte diminution de la surface spécifique durant cette période par effet de la croissance des cristaux de gypse (diminution du nombre important de germes développant une très grande surface) et de la disparition progressive des grains d'hémihydrate anhydres,
- pour $T_{2,court}$, à l'augmentation du volume d'eau confinée associée à cette population.

Par ailleurs, nous constatons sur la Figure II-14 que plus le rapport de gâchage (e/p) est bas, plus la population P_1 est faible et plus la population P_2 est importante, à la fin du processus d'hydratation, traduisant une augmentation du confinement au fur et à mesure de la diminution du e/p . Cependant, nous observons une variation importante de l'évolution des fractions volumiques P_1 et P_2 entre les pâtes de plâtre préparées avec $0.4 \leq e/p \leq 0.6$ et $0.7 \leq$

$e/p \leq 1$. Ce résultat peut être associé à l'apparition d'un rapport $(e/p)_{\text{seuil}}$ à partir duquel il existe une variation importante dans la texturation du matériau.

Parallèlement, nous notons sur la Figure II-15 que la diminution du rapport e/p , provoque une diminution globale des temps de relaxation $T_{2, \text{long}}$ et $T_{2, \text{court}}$, résultant de la décroissance systématique de la porosité totale du matériau. La diminution du rapport e/p induit une diminution du $T_{2, \text{long}}$, qui devient plus franche et plus rapide pendant la première phase de l'hydratation, par effet d'une nucléation hétérogène de plus en plus présente, augmentant massivement la surface spécifique de la pâte.

3. Effet de l'ajout de gypse broyé

Rappelons que l'ajout de gypse broyé augmente la surface spécifique du plâtre sans modifier la porosité. Les figures II-16 et II-18 présentent l'évolution cinétique des fractions volumiques (P_1 , P_2) et des temps de relaxation transverses ($T_{2,long}$, $T_{2,court}$), associés aux deux composantes de relaxation de l'eau dans les pâtes de plâtre ($e/p=0.8$), préparées avec des ajouts croissants de gypse broyé. Nous constatons que cet ajout provoque une nette accélération de la cinétique globale de texturation du matériau, phénomène déjà observé sur l'évolution du degré d'hydratation RMN. Par ailleurs, la Figure II-16 montre que plus la quantité de gypse broyé ajoutée est importante, plus la fraction volumique correspondante à l'eau la plus libre P_1 est faible, et plus celle correspondante à l'eau la moins libre P_2 est importante.

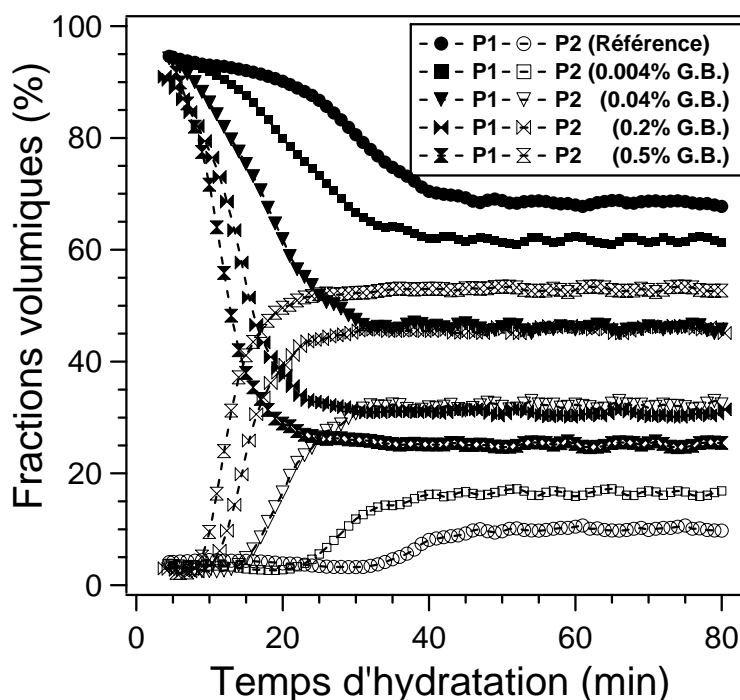


Figure II-16 Evolution cinétique des fractions volumiques P_1 et P_2 au cours de la texturation des pâtes de plâtre ($e/p=0.8$) préparées avec des ajouts croissants de gypse broyé (G.B., pourcentages massiques).

Ceci s'explique par le fait que la microstructure résultante de cet ajout croissant est formée d'amas de plus en plus denses (aiguilles de gypse de plus en plus fines, voir Figure II-17), ce qui provoque une amplification de la population P_2 et une diminution de la population P_1 .

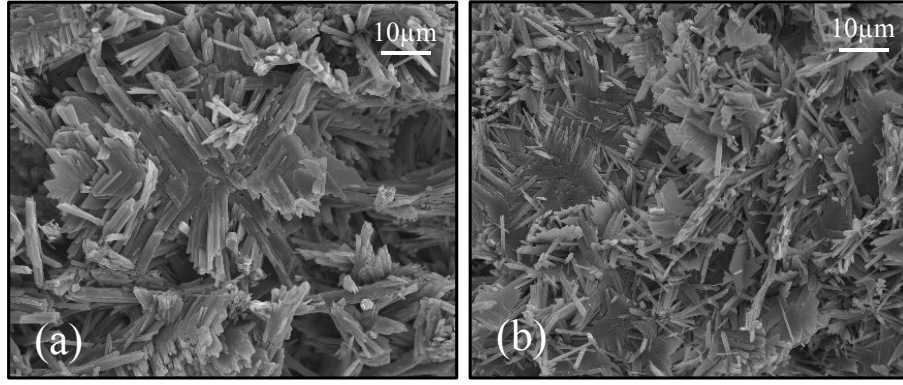


Figure II-17 Images MEB (Microscope JEOL 5800LV / 15 kV) de deux fractures de plâtre pris ($e/p=0.8$), préparées avec (a) et sans ajout (b) de gypse broyé (0.04% de la masse du plâtre initial).

En effet, à partir de 0.2% de gypse broyé ajouté, nous observons un croisement entre l'évolution des fractions volumiques P_1 et P_2 , induisant une nette prépondérance de la population P_2 en fin de prise. Cependant, pour $t_{hyd} \geq 60$ min, nous notons que le pourcentage d'eau consommée par le processus d'hydratation ($\% \text{ eau consommée} = 100 - (P_1 + P_2)$) est le même pour tous les échantillons étudiés et nous assistons ici à une simple redistribution de l'eau dans la structure poreuse par effet de la variation de la microstructure.

Parallèlement, nous notons sur la Figure II-18 que l'évolution des temps de relaxation ($T_{2,long}$, $T_{2,court}$) est fortement modifiée par l'ajout croissant de gypse broyé (diminution globale des valeurs des temps de relaxation $T_{2,long}$ et $T_{2,court}$).

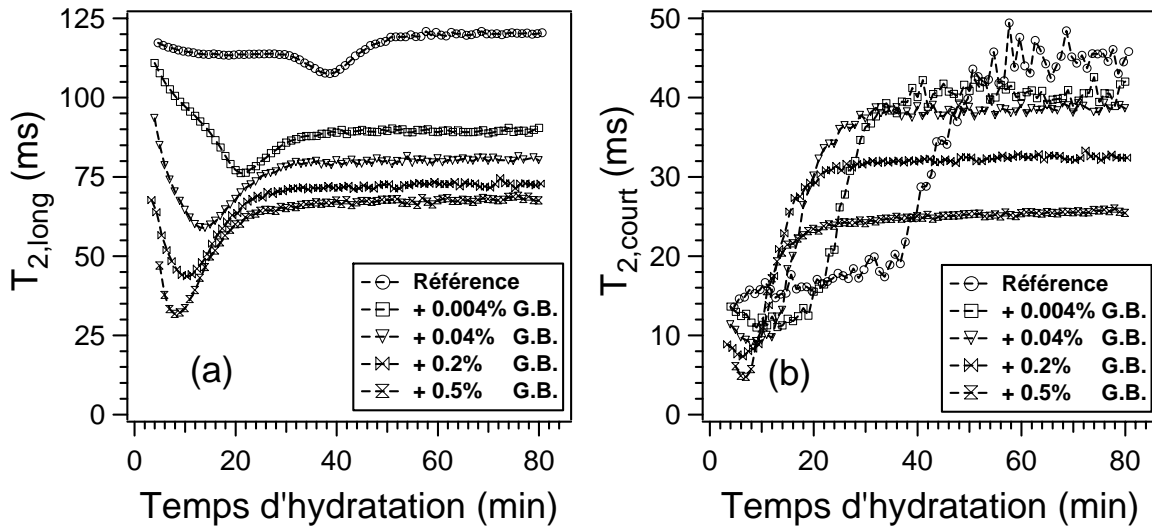


Figure II-18 Evolution des temps de relaxation transverses $T_{2,long}$ (16-a) et $T_{2,court}$ (16-b) au cours de la texturation de pâtes de plâtre ($e/p=0.8$) préparées avec des ajouts croissants de gypse broyé (G.B.).

L'ajout de gypse broyé entraîne une augmentation importante de la densité de germes par unité de volume au début de la réaction. Il en résulte une augmentation notable de la surface spécifique et donc une diminution du temps de relaxation $T_{2,long}$. Ainsi, plus la quantité de gypse broyé ajoutée initialement est importante, plus la diminution initiale du temps de relaxation $T_{2,long}$ (correspondant à la population la plus libre) est rapide et franche.

L'interprétation de l'évolution du temps court de relaxation $T_{2,court}$ est similaire à celle présentée précédemment (variation du rapport e/p) à la différence que la cinétique d'hydratation est fortement accélérée par l'ajout de gypse broyé.

4. Cas d'un plâtre adjuvanté (agent anti-fluage)

Le trimétaphosphate de sodium (Na_3PO_3)₃ (Figure II-19), plus connu sous le nom « STMP », est un agent réducteur du fluage des plaques de plâtre. Cet adjuvant peut être initialement ajouté en faible proportion (~ 0.1 % de la masse de plâtre initial) à l'eau de gâchage du plâtre, ou dissout dans l'eau et introduit par ré-imprégnation du matériau final durci. Cependant, son mode d'action est très peu maîtrisé.

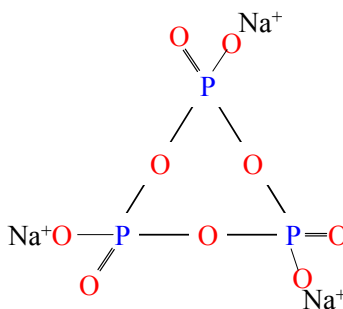


Figure II-19 Formule développée de la molécule de trimétaphosphate de sodium (Na_3PO_3)₃.

Dans les résultats présentés ici, cet adjuvant a été ajouté initialement à l'eau de gâchage du plâtre. La Figure II-20 présente l'évolution cinétique des temps de relaxation transverses ($T_{2,long}$, $T_{2,court}$), associés aux deux composantes de relaxation de l'eau dans les pâtes de plâtre ($e/p=0.8$) préparées avec des ajouts croissants de STMP. Cette figure montre que cet ajout provoque une nette modification de la cinétique d'hydratation et de texturation du plâtre au cours de la prise.

Pendant la première phase de l'hydratation ($t_{hyd.} \leq 40$ min), nous observons une accélération du processus d'hydratation. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce phénomène. La plus probable est que le STMP se comporte comme un défloculant (en s'adsorbant à la surface des grains d'hémihydrate), entraînant ainsi un meilleur mouillage de la poudre. La deuxième hypothèse est que le STMP joue le rôle d'un support de nucléation hétérogène, provoquant une accélération du processus d'hydratation.

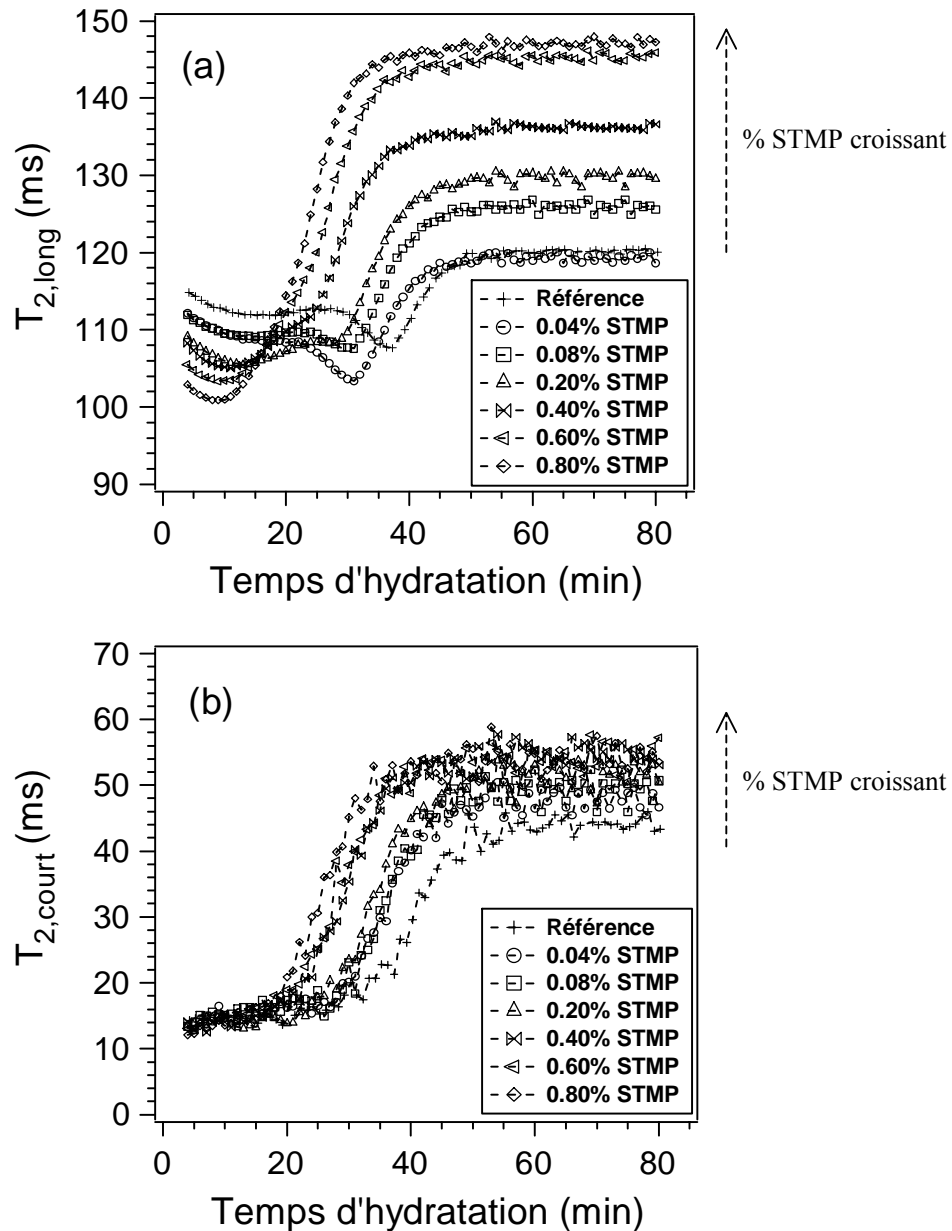


Figure II-20 Evolution cinétique des temps de relaxation transverses $T_{2,long}$ (a) et $T_{2,court}$ (b) au cours de la texturation du matériau, pour des pâtes de plâtre préparées avec des ajouts croissants de trimétaphosphate de sodium (STMP).

A $t_{hyd.} \geq 40$ min, l'évolution des temps de relaxation à différents pourcentages de STMP permet de relier ces mesures locales (i.e. RMN) aux propriétés macroscopiques du matériau durci (fluage). Nous notons une augmentation progressive des temps de relaxation transverses ($T_{2,long}$, $T_{2,court}$), en fonction de l'ajout croissant d'adjuvant. Cette variation de la dynamique de l'eau est caractéristique d'une nette modification de l'interface solide/liquide (principale source de relaxation de l'eau dans ce type de matériau) et/ou à une modification de la cristallisation du gypse (variation de la surface spécifique totale).

Dans le cas des pâtes de plâtre obtenues avec des faibles proportions d'adjuvant ($\leq 0.2\%$ STMP), nous n'avons observé aucune variation notable de la surface spécifique pouvant être expliquée par une modification de la morphologie des cristaux de gypse (mesure BET). Dans ce cas, l'augmentation des temps de relaxation ne peut être expliquée que par un « *écrantage* » des surfaces disponibles par adsorption des molécules d'adjuvant et donc une diminution de la relaxivité de surface du gypse (modification de la physico-chimie de surface).

A long terme, il est fort possible que cet « *écrantage* » donne un caractère hydrophobe aux surfaces des cristaux de gypse et favorise ainsi le départ d'eau de la structure poreuse, ce qui induit une augmentation de l'adhérence des cristaux les uns par rapport aux autres et une amélioration du comportement mécanique du matériau (diminution du fluage).

D. Discussion et conclusion

Nous avons montré la capacité de la mesure de relaxation magnétique du proton (à bas champ) à caractériser en continu la cinétique d'hydratation et de texturation des pâtes de plâtre. Nous pouvons déduire simultanément deux informations différentes :

- (i) la mesure quantitative de l'aimantation totale au cours de la réaction d'hydratation permet un suivi continu de la quantité d'eau consommée au cours de ce processus et la déduction d'un degré d'hydratation RMN complémentaire de celui mesuré par calorimétrie isotherme.
- (ii) l'évolution cinétique des temps de relaxation et des fractions volumiques des populations de protons permet une caractérisation quantitative de la texturation et un suivi continu de la mise en place du réseau poreux. Ainsi, nous avons réussi à identifier un changement textural important dans les microstructures obtenues avec des rapports de gâchage variants entre $0.4 \leq e/p \leq 0.6$ et $0.7 \leq e/p \leq 1$.

Cependant cette mesure rapide, sensible et facile à mettre en œuvre n'est pas résolue spatialement. Ainsi, les courbes de distribution des fractions volumiques (ou de distribution des temps de relaxation) ne permettent pas à elles seules de déduire une structure poreuse unique dont les caractéristiques géométriques sont bien définies. En effet, il est possible d'avoir deux microstructures complètement différentes, mais ayant la même distribution volumique des populations d'eau. Ceci est le cas des plâtres obtenus pour un rapport de gâchage $e/p=0.6$ et ceux obtenus à $e/p=0.8$ avec un ajout de 0.04% de gypse broyé.

D'où la nécessité d'une modélisation détaillée du signal de relaxation de l'eau dans le réseau poreux du plâtre pris et du développement de nouvelles mesures permettant une meilleure compréhension de la distribution spatiale de l'eau dans ce matériau poreux, que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

Chapitre III :

Microstructure du plâtre : Mesures et Modélisation

Dans ce chapitre, nous présentons les principales caractéristiques du plâtre pris. Ensuite, nous présentons les potentialités de la relaxation magnétique dans l'étude de la dynamique de l'eau et dans la caractérisation de la microstructure. Nous mettons en évidence expérimentalement le régime limitant la relaxation de l'eau dans les échantillons de plâtre pris. Enfin, nous présentons un modèle théorique détaillé explicitant les modes d'échanges entre les différentes populations d'eau et informant sur leur degré de connectivité dans une structure poreuse.

III. Microstructure du plâtre : Mesures et Modélisation

A. Les caractéristiques du plâtre pris

1. Microstructure du plâtre pris

Le plâtre pris se présente sous la forme d'un solide poreux à texture désordonnée. C'est un matériau d'une grande porosité constitué d'un assemblage de cristaux de gypse. La microstructure du plâtre est très dépendante des conditions de cristallisation (sursaturation, pH, température, présence d'additifs...), mais aussi de la granulométrie de l'hémihydrate initial. L'observation au Microscope Electronique à Balayage (Figure III-1) fait apparaître une structure d'aiguilles de gypse enchevêtrées en amas. La taille moyenne de ces cristaux formés dans des conditions classiques de gâchage (25°C, sans adjuvant) est environ $15 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$.

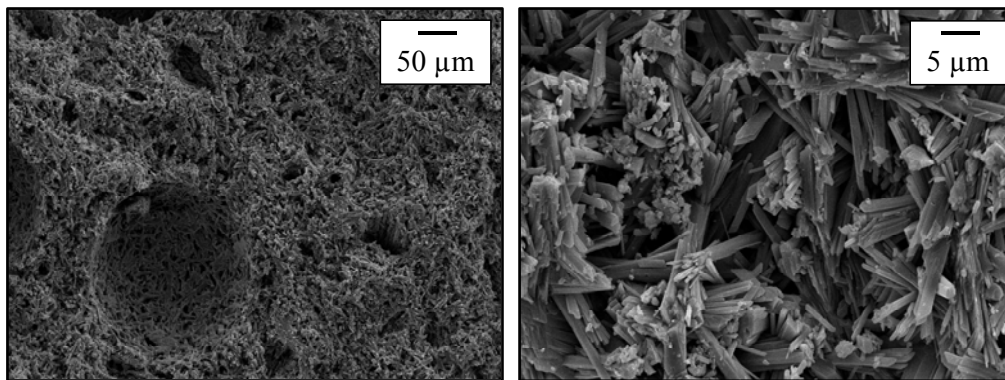


Figure III-1 Images MEB (Microscope JEOL 5800LV / 15 kV) d'une fracture de plâtre pris ($e/p=0.6$) à deux échelles différentes (50 et 5 μm).

2. Le taux de gâchage

Le taux de gâchage (e/p), est une grandeur de première importance dont dépendent en particulier la densité et la porosité du matériau final. Rappelons que la quantité d'eau stœchiométrique nécessaire pour hydrater l'hémihydrate en gypse est de 0.186g d'eau pour 1g d'hémihydrate (rapport des masses molaires correspondant à l'eau et à l'hémihydrate), ce qui correspond à un rapport massique eau/plâtre (e/p) de 0.186.

En réalité, le gâchage du plâtre se fait avec des rapports e/p largement supérieurs au rapport stœchiométrique, dans le but d'obtenir une pâte fluide, homogène et facile à manier. L'eau en excès par rapport à la stœchiométrie, en s'évaporant, provoque la formation de pores. C'est pour cette raison que la quantité d'eau de gâchage initiale fixe la porosité finale du matériau, comme nous l'avons mesurée par porosimétrie au Mercure (Figure III-2) et par conséquent ses propriétés mécaniques [109].

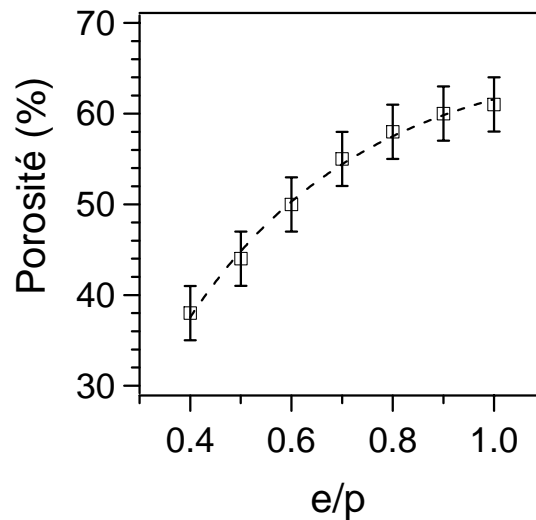


Figure III-2 Evolution de la porosité du plâtre pris en fonction du taux de gâchage initial (e/p), mesurée par porosimétrie au Mercure (Porosimètre Micromeritics AutoporeIII).

3. Origine des propriétés mécaniques du plâtre pris

Le plâtre pris est un matériau poreux, constitué principalement de cristaux de gypse enchevêtrés. Il doit sa bonne cohésion à cet enchevêtrement et aux interactions intercrystallines. Sa microstructure finale dépend de la porosité totale, de l'organisation de son réseau poreux (distribution de tailles de pores), de la texture cristalline (enchevêtrement, taille et faciès des cristaux) et des forces d'adhésion mises en jeu.

Par ailleurs, plusieurs auteurs [6, 8] pensent que ce sont les points de contacts entre cristaux qui gouvernent la tenue mécanique de ce matériau. Ce phénomène est confirmé par la présence de cristaux de gypses désenchevêtrés et non cassés sur les faciès de rupture des échantillons de plâtre pris. En effet, au cours de la prise, les cristaux de gypse apparaissent, croissent et s'enchevêtrent pour former une structure solide continue et résistante.

La prise du plâtre est également associée à des variations volumiques importantes [110, 127] (Figure III-3):

- (i) la transformation de l'hémihydrate en gypse entraîne une diminution volumique, appelée retrait d'hydratation (ou retrait Le Chatelier). Ce retrait est estimé à $\sim 10\%$ du volume initial de la pâte (mélange eau + poudre d'hémihydrate).
- (ii) lors de leur croissance, les cristaux s'allongent et se repoussent les uns les autres (au niveau des points de contacts) entraînant une expansion qui souvent compense et dépasse le retrait d'hydratation, c'est le gonflement de prise, qui crée des contraintes internes et des points d'ancrages mécaniques.

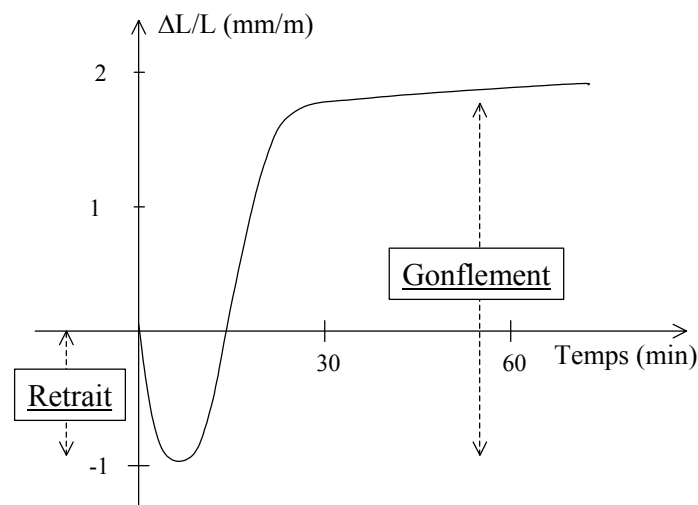


Figure III-3 Variation volumique du plâtre au cours de la prise [127].

Pour Finot [18, 128], les forces intercrystallines diffèrent selon les faces du cristal de gypse. Ces résultats ont été obtenus par des mesures AFM (Microscopie à Force Atomique) entre un premier cristal de gypse servant de substrat et un deuxième collé sur la pointe du microscope.

- (i) La face (010) dont la surface est tapissée de molécules d'eau, est fortement réactive, avec un réarrangement de matière possible en présence d'eau liquide.
- (ii) La face (120) a une densité de charge globalement importante, pouvant induire des liaisons fortes avec d'autres faces.
- (iii) Les faces en bout de cristal (-101) ont une charge globalement neutre et de faibles interactions (de type Van der Waals) sont échangées avec les autres faces.

Pour Delville [129], la prise des liants hydrauliques en général (plâtre, ciment,...) est assurée par des forces de corrélation ionique. Des forces plus faibles (Van der Waals et capillaires) peuvent jouer un rôle dans la cohésion, mais ne suffisent pas à elles seules à expliquer la tenue du matériau pris. La présence de forces électrostatiques plus intenses est nécessaire. Par contre, pour Chappuis [130], la cohésion de ce type de matériau peut être assurée par des fines couches d'eau entre les cristaux, dont l'épaisseur varie entre 1.5 nm (à l'état sec) et 10 nm (à 95% d'humidité relative). Dans ce modèle l'épaisseur d'eau est fixée par la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [131, 132].

En résumé et selon plusieurs auteurs [1, 7, 8], la prise de ce matériau peut être expliquée par l'existence de deux types de liaisons principales :

- (i) les ancrages mécaniques : ce sont des liaisons de type « tenon-mortaise » résultant des contraintes résiduelles suite aux variations dimensionnelles subies par le matériau lors de la prise (Figure III-4).
- (ii) les interactions entre cristaux au sein d'agrégats formés de plusieurs aiguilles ou entre aiguilles de différents agrégats : ce sont des forces d'adhésion de surface qui peuvent être électrostatiques, de corrélation ionique, capillaires ou de Van der Waals.

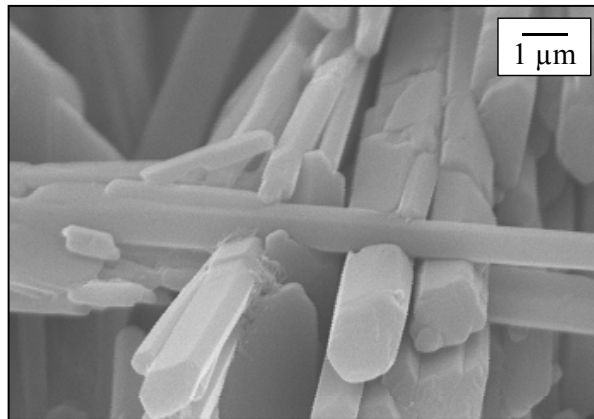


Figure III-4 Image MEB (Microscope JEOL 5800LV / 15 kV) d'une fracture de plâtre pris ($e/p=0.8$) montrant des points d'ancrages mécaniques entre plusieurs cristaux.

B. RMN et Microstructure

1. Relaxation de l'eau dans le plâtre

La Figure III-5 présente le signal de décroissance de l'aimantation transverse normalisée ($M_{xy}(t)/M_{xy}(0)$) de l'eau saturant la porosité d'un échantillon de plâtre pris (Prestia / Lafarge, $e/p=0.8$), après 2 heures du gâchage.

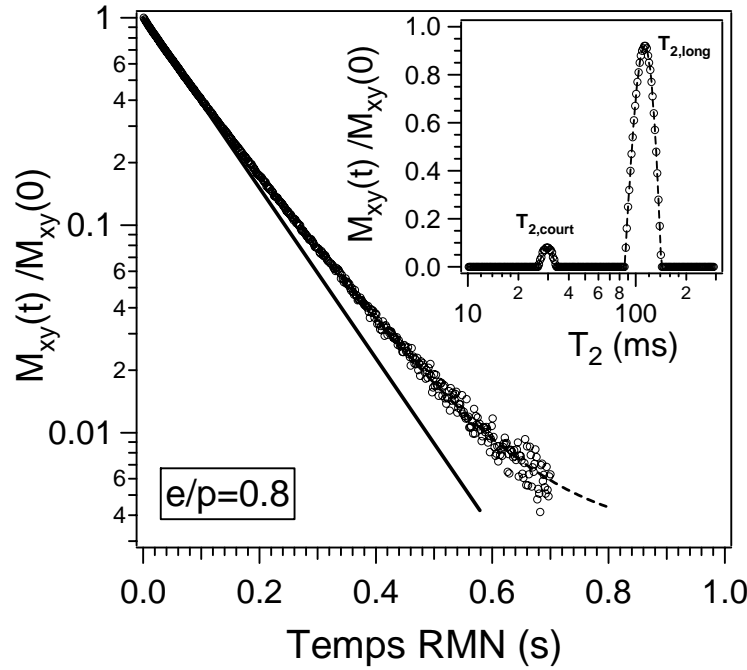


Figure III-5 Décroissance de l'aimantation transverse normalisée mesurée par la séquence d'échos de spins (CPMG) et distribution des temps de relaxation obtenue par transformée de Laplace inverse du signal.

Cette mesure a été obtenue par application de la séquence d'échos de spins (CPMG), utilisée dans le but d'éliminer tous les déphasages induits par les inhomogénéités locales du champ magnétique à travers l'échantillon [126, 133]. La ligne continue représente une fonction mono-exponentielle, ne permettant pas d'ajuster convenablement la décroissance du signal d'aimantation mesuré. La ligne discontinue représente le meilleur ajustement (méthode des moindres carrés) du signal obtenu par une fonction bi-exponentielle $F(t)$ en utilisant une constante d'offset c permettant d'ajuster asymptotiquement le bruit de mesure, typiquement de l'ordre de 10^{-3} (rapport signal/bruit autour de 500).

$$F(t) = a \exp(-R_{2,lent} \cdot t) + b \exp(-R_{2,rapide} \cdot t) + c \quad \text{III-1}$$

avec $a + b \approx 1$ ($c \ll 1$) et où t est le temps d'acquisition; a , $R_{2,lent} = 1/T_{2,long}$ et b , $R_{2,rapide} = 1/T_{2,court}$ sont respectivement les fractions volumiques et les vitesses de relaxation correspondantes aux deux composantes du signal de relaxation obtenues.

Par ailleurs, nous avons essayé d'ajuster cette décroissance de l'aimantation transverse par la somme de 3 ou 4 exponentielles, mais nous n'avons pas remarqué une diminution de la valeur du résidu, et les nouvelles fractions volumiques obtenues ne dépassent pas les quelques pourcents du signal total. Parallèlement, la transformée de Laplace inverse du signal d'aimantation transverse normalisée (figure insérée), obtenue par application du logiciel WinDXP (*Oxford Instruments*), confirme clairement l'existence de ces deux composantes de relaxation associées à deux populations d'eau différentes.

Dans le cas de l'eau saturant la porosité d'un échantillon de plâtre pris $e/p=0.8$ (Figure III-5), la première composante de relaxation possède la fraction volumique la plus importante ($a \sim 90\%$) et la vitesse de relaxation la plus faible $R_{2,lent} \sim 8.3 \text{ s}^{-1}$ ($T_{2,lent} = 1/R_{2,long} \sim 120 \text{ ms}$). Par contre la deuxième composante de relaxation possède la fraction volumique la plus faible ($b \sim 10\%$) et la vitesse de relaxation la plus grande $R_{2,rapide} \sim 20.3 \text{ s}^{-1}$ ($T_{2,rapide} = 1/R_{2,court} \sim 50 \text{ ms}$).

Physiquement, la décomposition du signal de relaxation nous fournit deux types d'informations :

- (i) Les vitesses de relaxation transverse mesurées $R_{2,lent}$ et $R_{2,rapide}$ peuvent être associées à la dynamique des molécules d'eau au sein de chaque population.
- (ii) Les fractions volumiques associées fournissent une information quantitative sur la distribution des populations d'eau dans l'espace poreux.

Or, le matériau final obtenu après la prise et le durcissement du plâtre possède une microstructure perméable à porosité ouverte, constituée essentiellement d'enchevêtrements de cristaux de gypses (Figure III-1). Nous pouvons émettre l'hypothèse suivante concernant la localisation spatiale de ces deux populations :

- (i) La première population (relaxation lente) est associée à une eau très mobile pouvant occuper un grand volume poreux (eau dans les macropores, ...).
- (ii) La deuxième population (relaxation rapide) est moins libre et susceptible d'occuper des espaces poreux beaucoup plus confinés (eau dans les amas d'aiguilles, eau intercrystalline,...).

La RMN du proton permet d'obtenir en quelques secondes une signature microstructurale du plâtre : nous présentons sur la Figure III-6 les signaux de relaxation de l'aimantation transverse de l'eau saturant les porosités de quatre échantillons de plâtres pris de différentes provenances. Tous ces échantillons ont été gâchés à $e/p=0.8$. Tous les signaux de décroissance de l'aimantation transverse normalisée ont été ajustés avec des fonctions bi-exponentielles. Ceci montre que cette bi-exponentialité du signal est une caractéristique intrinsèque aux microstructures de plâtre pris en général. Nous voyons en particulier que le plâtre de Lubbenau présente une microstructure plus confinée (relaxation plus rapide) que le Prestia ou l'Anneuil (signal de relaxation plus rapide).

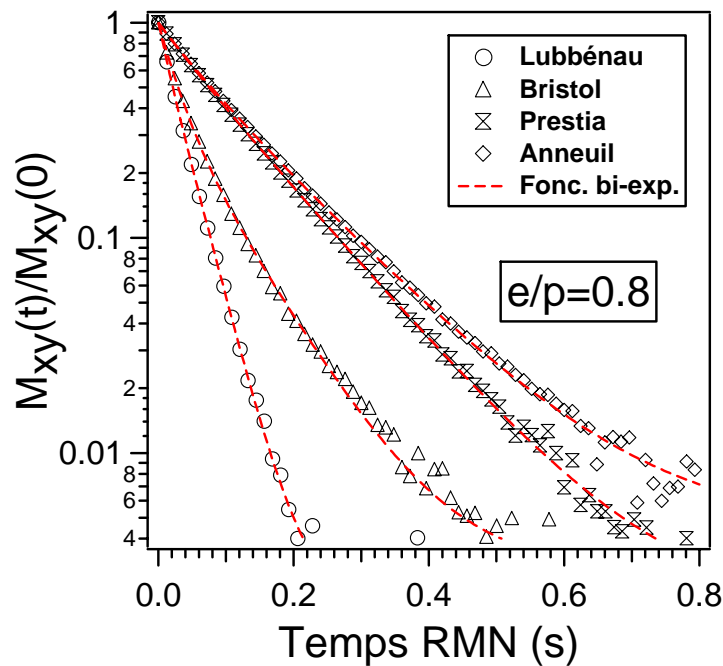


Figure III-6 Signal de relaxation de l'eau dans différentes matrices de plâtre pris, préparées avec des hémihydrates de différentes provenances mais avec le même rapport de gâchage ($e/p=0.8$).

Notons ici qu'un signal de relaxation plus rapide ne signifie pas nécessairement une meilleure résistance mécanique induite par un confinement poreux plus important. Il peut également y avoir le cas d'eau confinée dans des « grumeaux » d'hémihydrate mal hydraté, signature d'un mauvais malaxage et de mauvaises propriétés mécaniques.

2. Effet des inhomogénéités de champ magnétique interne

Outre la possibilité de présence d'impuretés paramagnétiques dans l'échantillon étudié, une des difficultés de l'interprétation du signal de relaxation magnétique, peut provenir de la présence de gradients de champ magnétique internes induits par la différence de susceptibilité magnétique entre le solide (les cristaux de gypses) et le fluide saturant les pores (eau chargée en ions). Cet effet induit une erreur au niveau de la mesure de la vitesse de relaxation transverse de sorte que nous mesurons une vitesse de relaxation $R_{2,mesuré} = 1/T_{2,mesuré}$ de la forme [134, 135]:

$$R_{2,mesuré} = R_{2,pore} + \frac{D}{3}(\gamma G \cdot \tau)^2 \quad \text{III-2}$$

où $R_{2,pore}$ est la vitesse de relaxation réelle du pore (sans gradient de champ interne), D est le coefficient d'autodiffusion du fluide dans le pore ($D = D_{eau\ libre} / \text{tortuosité}$), γ est le rapport gyromagnétique du proton, G est l'intensité des gradients de champ magnétique internes et τ est le délai entre les impulsions radiofréquences d'angles 90 et 180° dans la séquence CPMG (voir Annexes).

La Figure III-7 présente l'évolution des vitesses de relaxation transverses $R_{2,lent}$ et $R_{2,rapide}$ correspondants aux deux composantes de relaxation de l'eau dans un échantillon de plâtre pris ($e/p=0.6$) en fonction du carré du délai entre les impulsions radiofréquences τ .

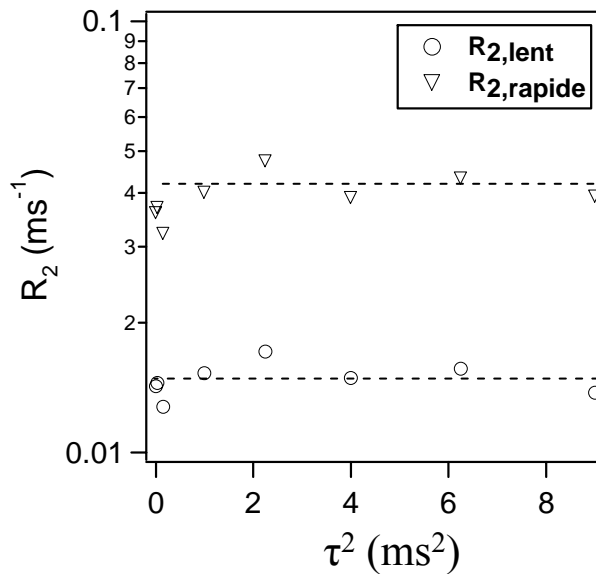


Figure III-7 Effet des inhomogénéités de champ magnétique interne dans le plâtre pris ($e/p=0.6$).

Cette figure met en évidence une contribution négligeable des gradients internes. Dans la suite de ce travail, nous considérerons donc que les vitesses de relaxation mesurées dans le plâtre sont très peu altérées par la présence des gradients de champ internes.

3. Régime de relaxation de l'eau dans le plâtre

Nous avons vu précédemment (I.D.3) qu'il existait deux phénomènes à l'origine de la relaxation de l'eau dans un milieu poreux : la diffusion de volume et l'interaction avec la surface. Dès lors, quel est le facteur limitant la relaxation magnétique des protons dans le plâtre ? Pour répondre à cette question, nous avons réalisé deux expériences :

- (i) La première expérience est « une désaturation progressive ». Elle consiste à vider progressivement le réseau poreux du plâtre (séchage progressif à l'étuve, 45°C / ~ 20% HR), en commençant par un échantillon complètement saturé. Cette température de 45°C a été choisie afin de permettre une évaporation progressive de l'eau dans des espaces poreux, sans induire de déshydratation destructive des cristaux de gypse.
- (ii) La deuxième expérience est « une saturation progressive ». Elle consiste à faire une ré-imprégnation progressive du même échantillon avec une solution saturée en gypse (~ 2.65 g/l), dans le but de limiter les phénomènes de dissolution du gypse. L'échantillon est initialement séché pendant 24 heures à 45°C.

Les figures III-8 et III-9 présentent l'évolution des temps de relaxation et des fractions volumiques correspondantes, associées aux deux composantes de relaxation de l'eau dans le réseau poreux du plâtre pris ($e/p=0.8$). L'observation de ces figures nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- (i) Nous observons une dépendance linéaire du temps de relaxation transverse $T_{2,long}$ (Figure III-8-a) et de la fraction volumique associée P_l (Figure III-9) en fonction du taux de remplissage V/V_0 , où V est le volume d'eau contenu dans le réseau poreux au cours du temps et V_0 est le volume d'eau saturant la totalité du réseau poreux, au cours des expériences de saturation et de désaturation progressives. Ce phénomène, observé pour la première fois par Halperin *et al.* [47-49] dans le cas des silices poreuses et pour une pâte de ciment blanc, est caractéristique d'un régime de diffusion rapide, limitée par un échange biphasique rapide entre l'eau de surface et l'eau de volume.

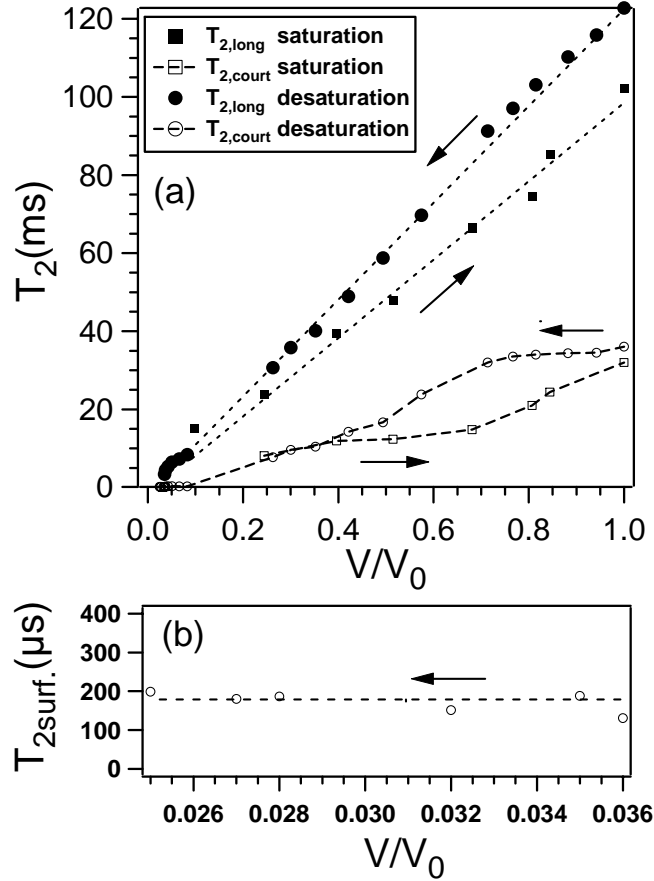


Figure III-8 (a) Evolution des temps de relaxation transverses correspondant aux deux populations d'eau dans le plâtre pris ($e/p=0.8$), au cours du cycle désaturation/saturation. (b) Agrandissement du plateau de $T_{2,court}$ pendant la phase de désaturation de l'échantillon pour des faibles valeurs de V/V_0 .

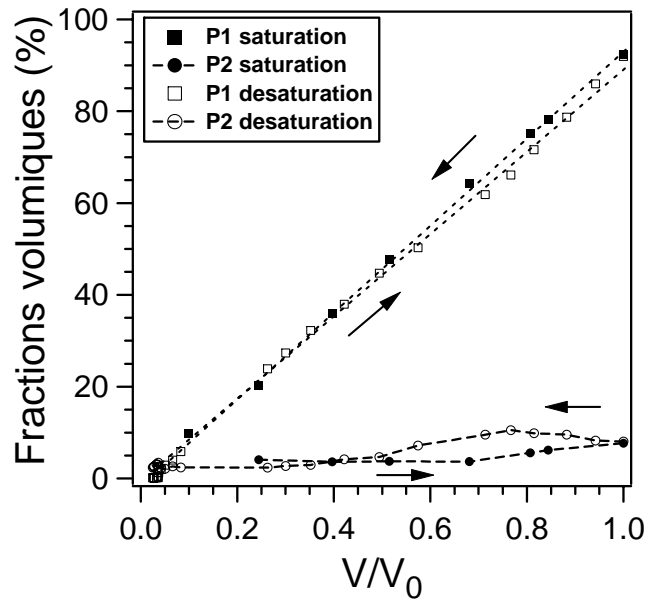


Figure III-9 Evolution des fractions volumiques correspondant aux deux populations d'eau dans le plâtre pris ($e/p=0.8$), au cours du cycle désaturation/saturation.

Dans ce cas, le temps de relaxation peut être décrit par l'équation (I.23) qui peut être mise sous la forme suivante :

$$T_{2\text{ mesuré}} \approx [V_0 / (S\rho_2)](V/V_0) \quad \text{III-3}$$

En nous limitant aux temps long de relaxation $T_{2, \text{long}}$ de la Figure III-8, nous constatons une légère différence de pente entre les phases de saturation et de désaturation de la porosité. Ceci a pu être expliqué [125] par la possibilité de cristallisation du gypse pendant la phase de désaturation, induisant une augmentation de la surface spécifique et donc une diminution du temps de relaxation mesuré pendant la phase de saturation.

- (ii) L'évolution du temps court de relaxation $T_{2, \text{court}}$ (Figure III-8) et de la fraction volumique associée P_2 (Figure III-9), pendant le cycle complet de désaturation / saturation progressives, se présente sous la forme d'une hystérésis très nette. Ce résultat témoigne d'un effet de confinement poreux important pour cette population, et de la présence de forces contrôlant le transport du liquide dans le matériau [136]. Le fait que l'évolution soit linéaire en fonction de V/V_0 pour $0.1 \leq V/V_0 \leq 0.7$ (pendant la phase de désaturation) et pour $0.7 \leq V/V_0 \leq 1$ (pendant la phase de saturation), prouve que cette deuxième population suit aussi un régime de diffusion rapide limitée par un échange biphasique entre la phase volumique et la phase surfacique.

Par ailleurs, l'expérience de désaturation (Figure III-8-b) montre un plateau pour $0.02 \leq V/V_0 \leq 0.04$, témoignant de l'existence d'une phase aqueuse de grande affinité avec la surface et correspondant à un temps de relaxation très court $T_{2, \text{surf}} \sim 200 \mu\text{s}$. L'existence de ce plateau a été validée par la mesure du signal de relaxation avec un délai entre les impulsions radiofréquences $\tau = 60 \mu\text{s}$, dans le cas d'un échantillon de plâtre pris sec (24 heures à l'étuve, 45°C).

Cette valeur de temps de relaxation de surface ($T_{2, \text{surf}} \sim 200 \mu\text{s}$) nous permet de vérifier le mode de relaxation de l'eau dans la porosité du plâtre en estimant la valeur du rapport $\rho_2 r / (2D)$ (voir I.D.3). En supposant une couche d'eau surfacique de $\lambda \sim 1 \text{ nm}$ (environ trois monocouches, d'après Fripiat *et al.* [95]), la relaxivité de surface du gypse ($\rho_2 = \lambda / T_{2, \text{surf}}$) vaut alors environ $5 \mu\text{m.s}^{-1}$. En utilisant un rayon d'entrée de pore moyen

$r = 5 \text{ }\mu\text{m}$ mesuré par porosimétrie au mercure (approximation d'un pore cylindrique) et en estimant le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans la porosité du plâtre $D_{\text{plâtre}} \sim D_{\text{eau}}/2$ (avec $D_{\text{eau}} \sim 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) [20], nous trouvons $\rho_2 r/(2D) \sim 10^{-2} \ll 1$, caractéristique d'un régime de diffusion rapide limitée par l'interaction solide-liquide au niveau de l'interface des cristaux de gypse.

En conclusion, ces expériences montrent l'existence d'un régime de diffusion rapide entre l'eau de volume et l'eau de surface dans le plâtre pris. Par ailleurs, l'expérience de désaturation nous renseigne sur la façon dont la porosité se vide : d'abord par les gros pores ($0.7 < V/V_0 < 1$), puis par l'ensemble du réseau capillaire ($V/V_0 < 0.7$). Notons que la présence d'une eau de surface (d'épaisseur exacte inconnue, mais supposée de 1 nm et de $T_{2,\text{surf}} \sim 200 \text{ }\mu\text{s}$) dans des échantillons traités à 45°C une nuit, prouve que la microporosité et une partie de la mésoporosité ($< 100 \text{ nm}$) n'est pas accessible par adsorption d'azote ou par porosimétrie au mercure.

4. Sensibilité de la mesure à la variation de la microstructure

a) Sensibilité du signal à la fluidité de la pâte initiale

La Figure III-10 présente les signaux normalisés de décroissance de l'aimantation transverse de l'eau saturant plusieurs pâtes de plâtre, préparées avec différents rapports de gâchage. Ces mesures sont faites aux jeunes âges à $t_{hyd.} = 5$ min. Les lignes discontinues représentent des fonctions mono-exponentielles ajustant parfaitement tous les signaux de relaxation présentés.

A 5 minutes d'hydratation tous les échantillons de plâtres étudiés sont encore sous forme de pâte (eau + poudre en suspension). La microstructure poreuse n'existe pas encore, ce qui explique la mono-exponentialité du signal. Nous constatons nettement que, plus le rapport de gâchage initial du plâtre (e/p) est faible (i.e. plus la pâte est visqueuse), plus le signal de relaxation est rapide, ce qui montre la grande sensibilité de la mesure de relaxation des protons de l'eau à la variation de la fluidité de la pâte étudiée.

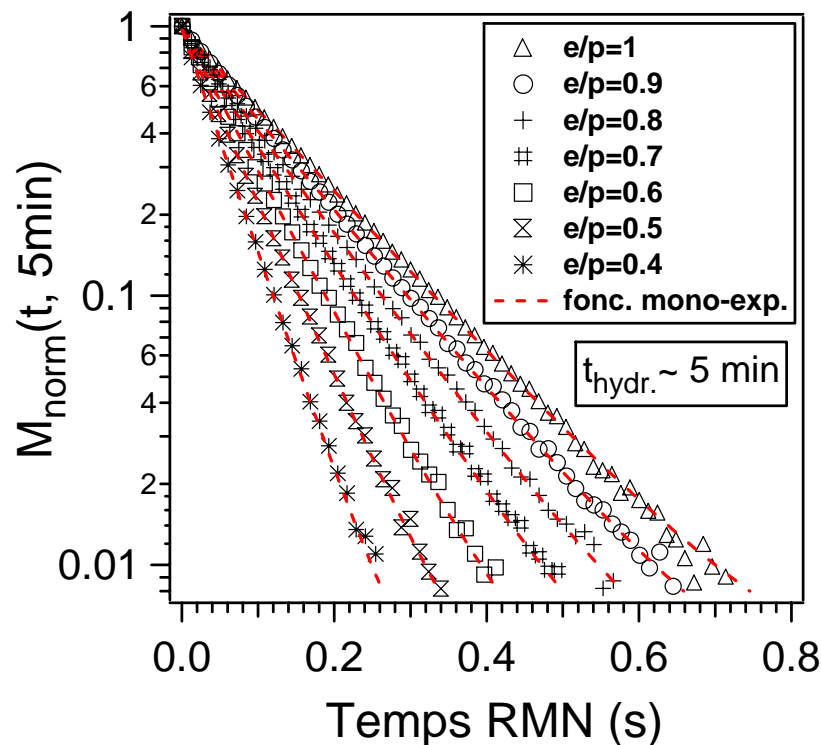


Figure III-10 Evolution du signal de relaxation transverse en fonction du rapport de gâchage des pâtes de plâtre, à 5 minutes d'hydratation.

La Figure III-11 présente l'évolution du temps de relaxation transverse T_2 correspondant aux signaux de la Figure III-10. Cette figure montre une dépendance linéaire du temps de relaxation T_2 en fonction du rapport e/p de la pâte de plâtre. Ce qui prouve que même au début de l'hydratation ($t_{hyd.} = 5$ min), la relaxation de l'eau dans ce matériau est en régime de diffusion rapide limitée par l'interaction avec les interfaces solide-liquide. Par ailleurs, nous voyons qu'une simple mesure du signal de relaxation permet de déduire la viscosité locale (échelle microscopique) d'une pâte de plâtre, et de déterminer, par exemple l'efficacité d'un fluidifiant par rapport à un autre ou d'un malaxage par rapport à un autre.

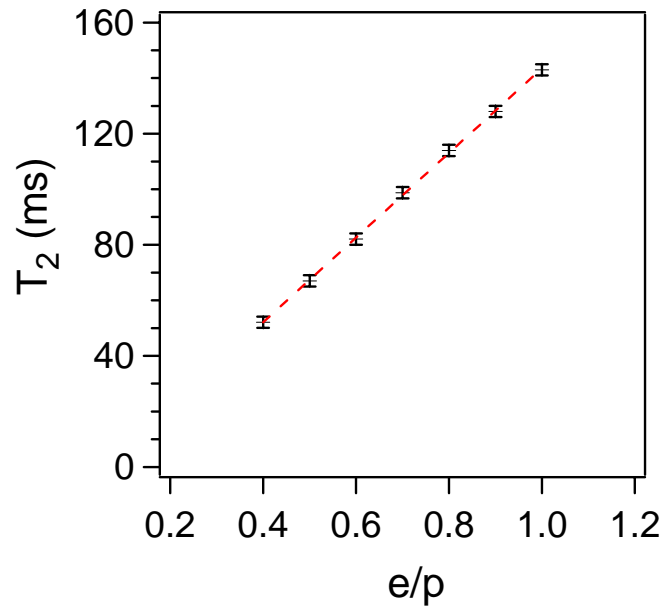


Figure III-11 Evolution du temps de relaxation transverse T_2 en fonction du rapport de gâchage initial du plâtre, à 5 min d'hydratation.

Cette application particulière de la relaxation magnétique nucléaire (à bas champ) est largement utilisée dans l'industrie pétrolière [51, 137, 138]. En effet la détermination de la viscosité des huiles brutes fut la première application de la RMN au domaine pétrolier, datant de l'article de Bloembergen *et al* (BPP) [139]. Le principe de cette application est fondé sur l'utilisation d'une loi empirique (reliant la viscosité au temps de relaxation) et tirée principalement à partir de la loi de Stokes :

$$T_{2ml} = \frac{1200}{\nu^{0.9}} \quad \text{III-4}$$

avec T_{2ml} la moyenne logarithmique de la distribution des temps de relaxation et ν est la viscosité de l'huile étudiée.

b) Sensibilité du signal à la variation de la porosité

La Figure III-12 présente les signaux normalisés de décroissance de l'aimantation transverse de l'eau saturant plusieurs échantillons de plâtre pris ($t_{hyd.} = 60$ min) préparés avec différents rapports de gâchage. Nous constatons que, plus le rapport de gâchage initial du plâtre est faible, plus le signal de décroissance de l'aimantation transverse est rapide. Ce résultat montre clairement la sensibilité de cette mesure à la variation de la porosité totale de l'échantillon. En effet, une diminution du rapport de gâchage initial de la pâte correspond principalement à une diminution de la porosité totale du plâtre pris et à une augmentation du confinement de l'eau. Par ailleurs, nous observons une variation brusque et nette dans l'évolution des vitesses de décroissance de l'aimantation transverse en comprenant les rapports de gâchage variant entre $1 \geq e/p \geq 0.7$ et ceux variant entre $0.6 \geq e/p \geq 0.4$. Cette variation importante du signal de relaxation ne peut être expliquée que par une modification importante de la microstructure.

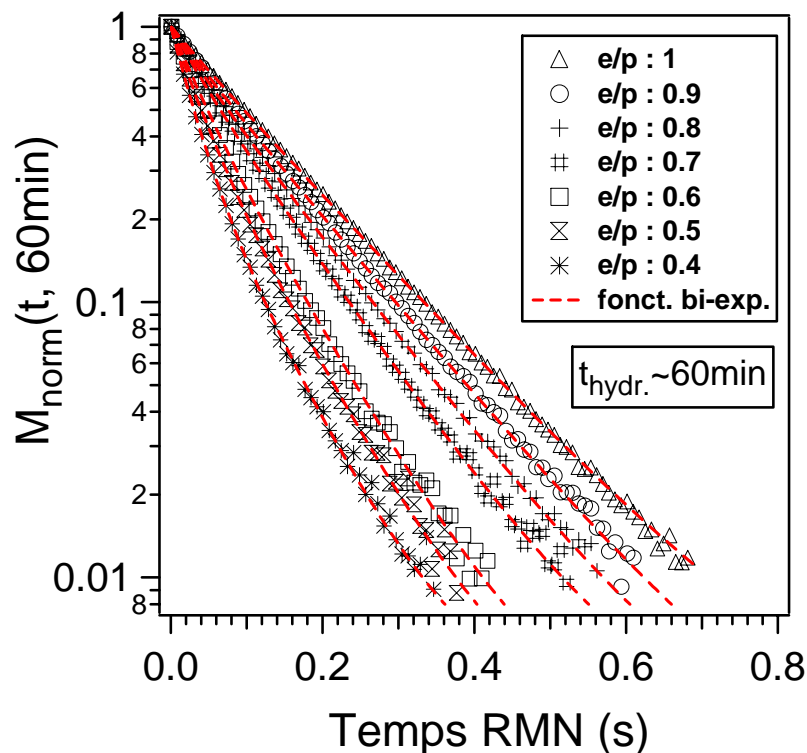


Figure III-12 Evolution du signal de relaxation de l'eau saturant la porosité du plâtre pris (à 60 minutes d'hydratation) en fonction du rapport de gâchage initial utilisé. Les lignes discontinues représentent des fonctions bi-exponentielles ajustant parfaitement les signaux de relaxation.

Les Figures III-13 et III-14 représentent respectivement l'évolution des temps de relaxation transverse et des fractions volumiques associées, correspondant aux deux composantes du signal de relaxation. Pour que ces paramètres soient les plus représentatifs possible de la variation de la microstructure finale, nous les avons tracés en fonction des valeurs de porosité totale des échantillons de plâtre pris, mesurées par porosimétrie au mercure.

Sur la Figure III-13, plus la valeur de la porosité totale de l'échantillon est faible, plus les temps de relaxation sont courts. En effet, nous avons montré précédemment que la relaxation de l'eau dans le réseau poreux du plâtre pris est limitée par l'interaction avec la surface. Dans ce régime, le temps de relaxation est proportionnel au rapport Volume/Surface (V/S) du pore. En variant le rapport de gâchage initial du plâtre, nous varions principalement la valeur de sa porosité finale, donc le temps de relaxation de l'eau.

Par ailleurs, nous observons sur la Figure III-13 deux comportements différents des temps de relaxation correspondant aux deux populations d'eau observées :

- (i) Le temps long de relaxation $T_{2,long}$ correspondant à la population d'eau la plus abondante évolue suivant une allure linéaire bimodale correspondante aux porosités totales des échantillons gâchés initialement avec des rapports de gâchage $1 \geq e/p \geq 0.7$ et $0.6 \geq e/p \geq 0.4$, ce qui confirme la variation brusque observée entre les signaux de relaxation correspondants à $e/p=0.6$ et 0.7 (Figure III-12).
- (ii) Le temps court de relaxation $T_{2,court}$ évolue suivant une allure linéaire monotone en fonction de la porosité. Ceci s'explique par le fait que la diminution du rapport e/p provoque un confinement poreux de plus en plus important au niveau de cette population, mais nous n'observons pas de transition microstructurale.

Sur la Figure III-14, nous constatons que la diminution de la valeur de la porosité totale (due à la diminution du rapport de gâchage e/p) induit une diminution progressive de la fraction volumique a et un accroissement progressif de la fraction volumique b . A partir d'environ 42% de porosité, nous notons un croisement entre les évolutions correspondantes aux deux populations. En dessous de 40% la fraction volumique b devient majoritaire. En effet, la diminution de la porosité totale du matériau, induite par la diminution du rapport de gâchage initial, provoque la formation de microstructures de plus en plus denses, ce qui explique l'augmentation de la fraction volumique P_2 .

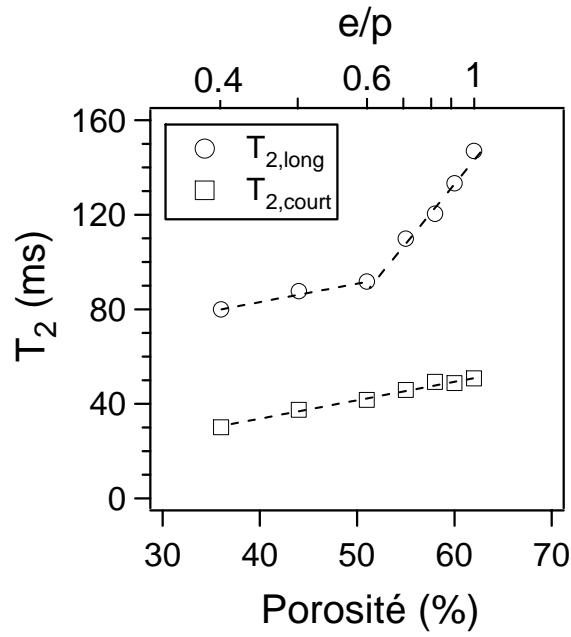


Figure III-13 Evolution des temps de relaxation transverses correspondant aux deux composantes du signal de décroissance de l'aimantation transverse en fonction de la porosité totale mesurée par porosimétrie au mercure.

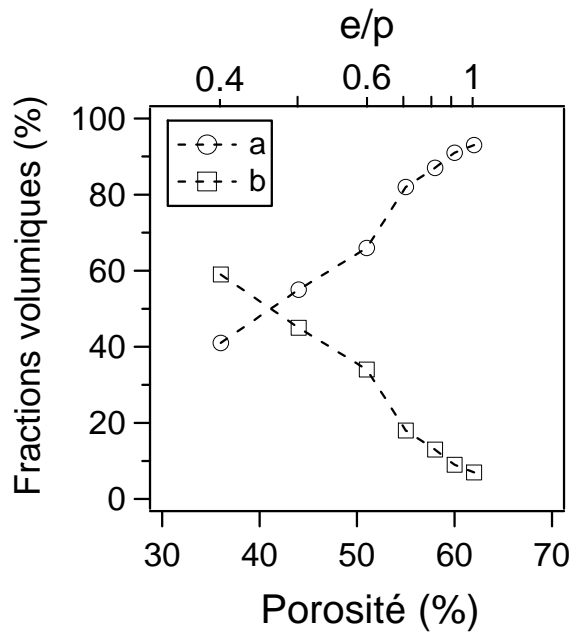


Figure III-14 Evolution des fractions volumiques (a et b ; $a + b \sim 1$) correspondant respectivement aux deux composantes du signal de décroissance de l'aimantation transverse en fonction de la porosité totale mesurée par porosimétrie au mercure.

c) Sensibilité du signal à la variation de la surface spécifique

Un pourcentage croissant de gypse broyé a été ajouté à un mélange de plâtre et d'eau à $e/p = 0.8$, dans le but de modifier la surface spécifique du plâtre pris final. Sur le Tableau III-1, nous constatons que, plus le pourcentage de gypse broyé est élevé, plus la valeur de la surface spécifique des échantillons de plâtre pris (après la fin de l'hydratation) est élevée.

G.B. (% massique)	0	0.004	0.02	0.04	0.1	0.2	0.5
Sp-N ₂ (m ² /g)	0.95	1.1	1.2	1.4	1.6	1.66	1.73

Tableau III-1 Evolution de la valeur de la surface spécifique (mesuré par adsorption d'azote BET, appareil Beckman Coulter SA3100) des échantillons de plâtre pris, en fonction du pourcentage de gypse broyé ajouté par rapport à la quantité de plâtre initiale. (G.B. : Gypse Broyé).

La Figure III-15 présente l'évolution des signaux de relaxation de l'aimantation transverse normalisée de l'eau saturant différents échantillons de plâtre pris ($t_{hyd.} = 60$ min) préparés avec un même rapport de gâchage ($e/p = 0.8$) et des ajouts croissants de gypse broyé (G.B.). Nous constatons que plus le pourcentage de gypse broyé est important (plus la surface spécifique est importante), plus le signal de relaxation de l'aimantation transverse est rapide.

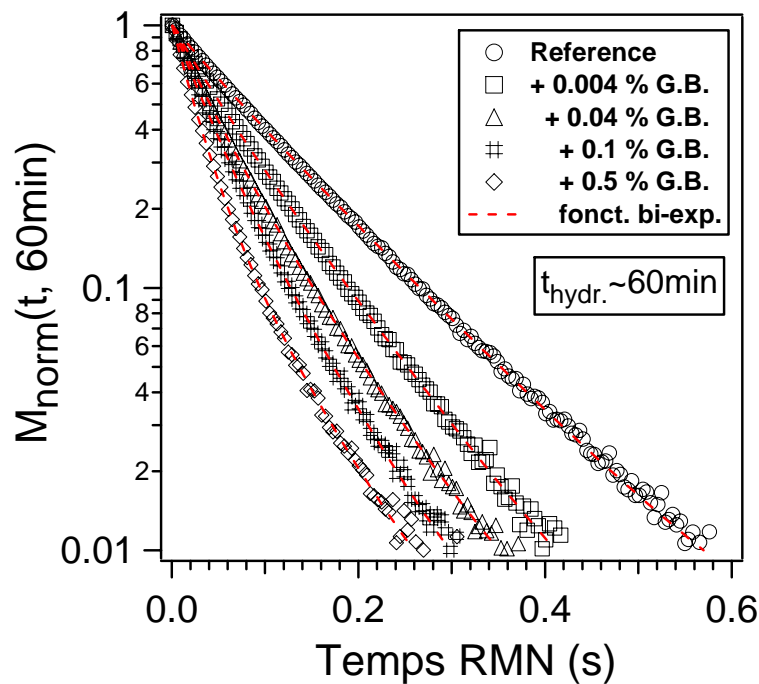


Figure III-15 Mesure de l'effet de l'ajout de gypse broyé sur la microstructure de plâtre pris, à 60 minutes d'hydratation.

Les lignes discontinues représentent des fonctions bi-exponentielles ajustant parfaitement tous les signaux de relaxation présentés. Les résultats de cet ajustement bi-exponentiel sont récapitulés dans les Figures III-16 et III-17 représentant respectivement l'évolution des temps de relaxation transverse et des fractions volumiques associées, correspondant aux deux composantes du signal de relaxation. Pour que ces paramètres soient les plus représentatifs possible de la variation de la microstructure finale, ils ont été présentés en fonction de la surface spécifique des échantillons de plâtre pris, mesurée par adsorption d'azote, (voir Tableau III-1).

La Figure III-16 montre que plus la surface spécifique est élevée, plus les temps de relaxation correspondant aux deux populations d'eau sont courts. En effet, dans le cas où la relaxation est limitée par l'interaction avec la surface (cas du plâtre pris), le temps de relaxation est proportionnel au rapport Volume/Surface du pore. Sachant qu'en ajoutant des semences de gypse broyé, nous faisons varier principalement la surface spécifique de l'échantillon (le volume poreux est fixé puisque le rapport de gâchage est fixé, $e/p=0.8$), le temps de relaxation évolue inversement à l'évolution de la surface spécifique.

Sur la Figure III-17, nous constatons que l'addition de gypse broyé induit une nette modification de la distribution volumique de l'eau dans le plâtre. En effet, un ajout croissant de gypse broyé provoque une diminution progressive de la fraction volumique a et un accroissement progressif de la fraction volumique b . A partir d'environ 0.1% de G.B., nous notons un croisement entre les évolutions correspondant aux deux populations et au-delà la fraction volumique b devient majoritaire.

Nous voyons donc que la RMN du proton permet de mesurer de manière simple et non destructive l'effet de la variation microstructurale induite par l'ajout initial de gypse broyé.

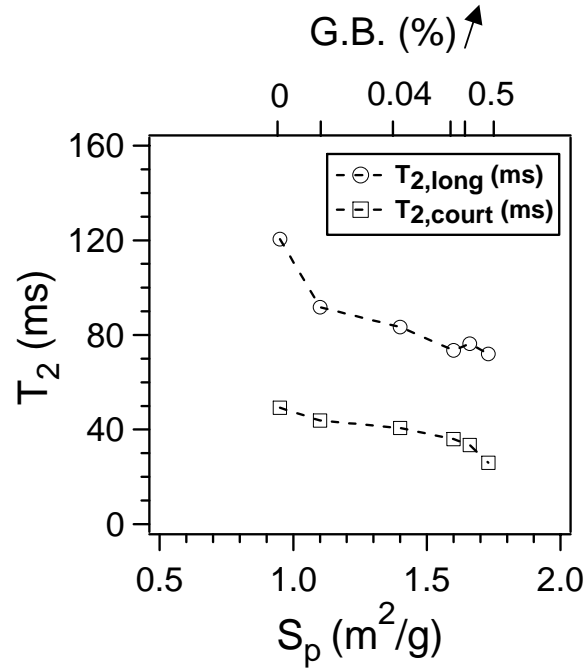


Figure III-16 Evolution des temps de relaxation transverses correspondant aux deux composantes du signal de décroissance de l'aimantation transverse en fonction de la surface spécifique mesurée par BET à l'azote.

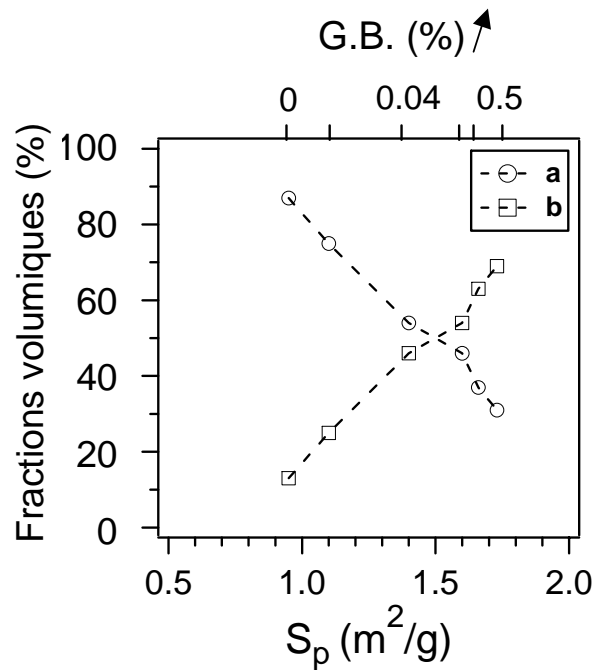


Figure III-17 Evolution des fractions volumiques (a et b ; $a + b \sim 1$) correspondant respectivement aux deux composantes du signal de décroissance de l'aimantation transverse en fonction de la surface spécifique mesurée par BET à l'azote.

C. Modélisation de l'échange entre les populations d'eau

Le plâtre est un matériau à porosité ouverte, constitué principalement d'enchevêtrement d'aiguilles. Comment expliquer l'existence de deux populations d'eau différentes dans un tel milieu ? Nous présentons dans ce paragraphe une modélisation détaillée de la relaxation dans le réseau poreux du plâtre pris.

1. Modèle d'échange à deux populations

La Figure III-18 présente un modèle thermodynamique traduisant la possibilité d'échange entre les deux populations de protons (nommées 1 et 2), de fractions volumiques p et q (avec $p + q = 1$) et de vitesses de relaxation transverses R_{21} et R_{22} , respectivement. Dans ce modèle, nous considérons que les aimantations transverses $M_{+1}(t)$ et $M_{+2}(t)$, correspondant aux deux populations sont couplées par un échange plus au moins rapide, caractérisé par une vitesse d'échange W (s^{-1}).

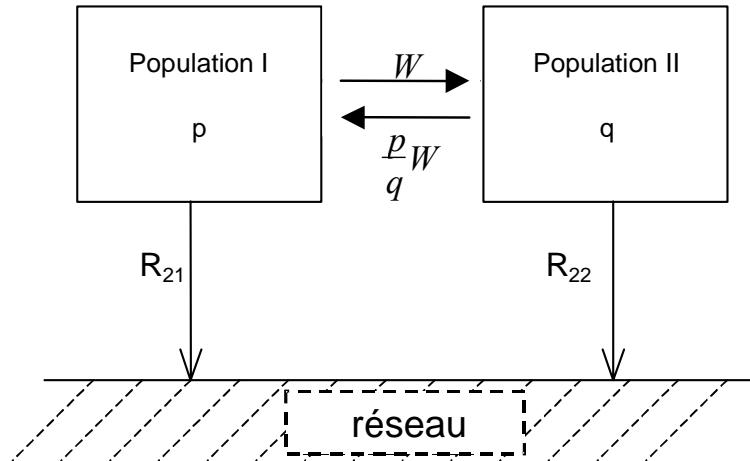


Figure III-18 Modèle thermodynamique traduisant l'échange entre deux populations d'eau, dans un poreux.

En utilisant la Figure III-18, les équations différentielles de Bloch [89] peuvent s'écrire sous la forme matricielle suivante:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_{+1}(t) \\ M_{+2}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(R_{21} + W) & W \cdot \frac{p}{q} \\ W & -(R_{22} + W \cdot \frac{p}{q}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_{+1}(t) \\ M_{+2}(t) \end{bmatrix} \quad \text{III-5}$$

La solution de ces équations différentielles couplées est une combinaison linéaire de deux fonctions exponentielles de vitesses de relaxation ($R_{2,lent}$ et $R_{2,rapide}$) correspondant aux valeurs propres de la matrice (Eq. III.5). En réalité, nous mesurons un signal global de relaxation de l'aimantation transverse $M_{+}(t) = M_{+1}(t) + M_{+2}(t)$, donné par l'expression suivante :

$$M_{norm.}(t) = \frac{M_{+}(t)}{M_{+}(0)} \quad \text{III-6}$$

$$= \frac{I}{2\sqrt{\Delta}} \left\{ \begin{aligned} & \left[p \left(-R_{21} + R_{22} + \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta} \right) + q \left(R_{21} - R_{22} + \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta} \right) \right] \exp(-R_{2,lent} \cdot t) \\ & + \left[p \left(R_{21} - R_{22} - \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta} \right) + q \left(-R_{21} + R_{22} - \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta} \right) \right] \exp(-R_{2,rapide} \cdot t) \end{aligned} \right\} + c$$

$$R_{2,lent} = \frac{I}{2} \left(R_{21} + R_{22} + \frac{W}{q} - \sqrt{\Delta} \right)$$

avec $R_{2,rapide} = \frac{I}{2} \left(R_{21} + R_{22} + \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta} \right) \quad \text{III-7}$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{(R_{21} - R_{22})^2 + \left(\frac{W}{q} \right)^2 + 2W \left(1 - \frac{p}{q} \right) (R_{21} - R_{22})}$$

En absence d'échange ($W = 0$), nous pouvons vérifier que l'équation III.6 tend vers l'équation III.1, avec ($p=a, q=b$) et ($R_{2,lent}=R_{21}, R_{2,rapide}=R_{22}$).

Dans le but de simplifier les équations précédentes, considérons les deux cas limites suivants :

(i) Cas d'un échange rapide, ($W \gg R_{21}; R_{22}; |R_{21} - R_{22}|$ avec $R_{22} > R_{21}$), l'Eq. III.7 devient :

$$\begin{aligned} R_{2,slow} &\approx pR_{21} + qR_{22} \\ R_{2,fast} &\approx qR_{21} + pR_{22} + \frac{W}{q} \approx \frac{W}{q} \\ \sqrt{\Delta} &= \frac{W}{q} + (q-p)(R_{21} - R_{22}) \approx \frac{W}{q} \end{aligned} \quad \text{III-8}$$

$$M_{norm.}(t) \approx \frac{2W}{q} \exp(-R_{2,slow} \cdot t) + c, \quad \text{III-9}$$

Le signal mesuré serait alors une décroissance mono-exponentielle de l'aimantation en fonction du temps.

(ii) Cas d'un échange lent, ($W \ll R_{21}$ ou R_{22} et $W \ll |R_{21} - R_{22}|$ avec $R_{22} > R_{21}$), l'Eq. III.7 devient :

$$\begin{aligned} R_{2,slow} &\approx R_{21} + W \\ R_{2,rapide} &\approx R_{22} + \frac{p}{q}W \\ \sqrt{\Delta} &= R_{22} - R_{21} + \frac{W}{q}(p-q) \end{aligned} \quad \text{III-10}$$

$$M_{norm.}(t) \approx p \left(1 + \frac{2W}{R_{22} - R_{21}} \right) \cdot \exp(-R_{2,slow} \cdot t) + q \left(1 - \frac{2(p/q)W}{R_{22} - R_{21}} \right) \cdot \exp(-R_{2,rapide} \cdot t) + c \quad \text{III-11}$$

Le signal mesuré serait alors une somme de deux exponentielles différentes en fonction du temps de relaxation.

Dans ce cas dernier, nous pouvons déduire les valeurs corrigées des fractions volumiques et des vitesses de relaxation en fonction de la vitesse d'échange W :

$$\begin{aligned} p(W) &= a \left(1 - \frac{2 \cdot W}{R_{2,slow} - R_{2,rapide}} \right) \\ R_{21}(W) &= R_{2,slow} - W \\ R_{22}(W) &= R_{2,rapide} \left(\frac{1 - a + a\varepsilon}{1 - a + 2a\varepsilon} \right) \text{ avec } \varepsilon = \frac{W}{R_{2,slow} - R_{2,rapide}} \end{aligned} \quad \text{III-12}$$

Ce qui permet d'avoir un signal mesuré dépendant uniquement de W , $R_{2,slow}$ et $R_{2,rapide}$.

2. Mesure de la vitesse d'échange

Expérimentalement, nous avons vu que la quasi-totalité des signaux RMN des plâtres pris était bi-exponentiels, ce qui nous permet de supposer un échange lent. Dans le but de déterminer la vitesse d'échange W à partir de nos signaux expérimentaux, nous utilisons la procédure suivante. (i) Au départ, le signal expérimental de relaxation de l'aimantation transverse de l'eau dans le réseau poreux du plâtre pris est ajusté avec une fonction bi-exponentielle (Eq.III.1), afin de déduire les valeurs des paramètres ($R_{2,lent}$, $R_{2,rapide}$) et (a , b). (ii) Ensuite, nous utilisons ces valeurs trouvées pour ajuster le signal expérimental une seconde fois, mais en utilisant les équations (III.6, III.7) et l'équation III.12 décrivant la situation particulière d'un échange lent. La Figure III-19 représente un signal expérimental de décroissance de l'aimantation transverse de l'eau dans la porosité d'un échantillon plâtre pris ($e/p=0.8$). Le trait discontinu représente un ajustement du signal expérimental (obtenu à l'aide des Eqs. III.6, III.7 et III.12) permettant la déduction d'une valeur de $W \sim 0.2 \text{ s}^{-1}$. Le trait continu représente le signal calculé dans le cas d'un échange extrêmement rapide (obtenu à l'aide des Eqs. III.6, III.7 et $W \sim 100 \text{ s}^{-1} \gg R_{2l} ; R_{22}$), ne permettant pas d'ajuster les mesures expérimentales. Ainsi, ces résultats montrent clairement l'existence d'un échange extrêmement lent entre les deux populations d'eau, dans le cas d'un échantillon $e/p=0.8$.

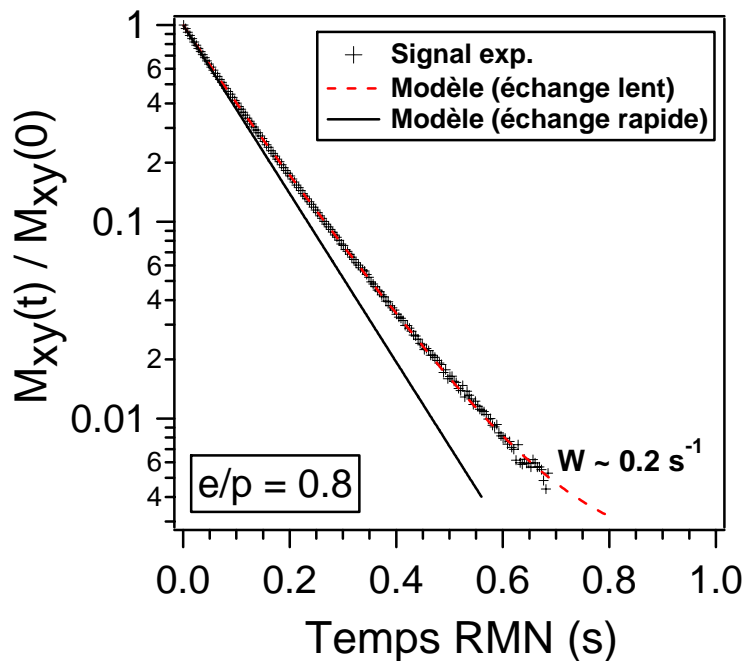


Figure III-19 Ajustement du signal expérimental en utilisant le modèle d'échange lent (trait discontinu). Le trait continu représente la décroissance de l'aimantation calculée dans le cas d'un échange rapide.

Le Tableau III.2 représente les résultats des ajustements mathématiques des signaux expérimentaux correspondant à des échantillons de plâtre pris à différents e/p . Cet ajustement permet ainsi de déduire les vitesses d'échange W (s^{-1}) qui sont très faibles devant les vitesses de relaxation R_{21} et R_{22} .

e/p	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
W (s^{-1})	0.17	0.20	0.18	0.19	0.00	0.00	0.00
p	0.91	0.88	0.84	0.80	0.66	0.55	0.41
R_{21} (s^{-1})	6.63	7.30	8.12	8.91	10.90	11.40	12.50
q	0.09	0.12	0.16	0.20	0.34	0.45	0.59
R_{22} (s^{-1})	18.08	19.02	19.33	21.06	24.00	26.70	33.20

Tableau III-2 Résultats de l'ajustement du signal expérimental avec le modèle lent.

La Figure III-20 présente l'évolution de la vitesse d'échange W (s^{-1}) en fonction de la porosité totale (mesurée par porosimétrie au mercure) des échantillons de plâtre pris de différents rapports de gâchage (e/p). Cette figure montre deux régimes distincts extrêmement différents : (i) Pour $1 \geq e/p \geq 0.7$, l'ajustement permet d'obtenir une vitesse d'échange globalement constante $W \sim 0.2 s^{-1}$, traduisant l'existence d'un échange extrêmement lent entre les deux populations d'eau pour ces de rapports de gâchage. (ii) Pour $0.6 \geq e/p \geq 0.4$, la vitesse d'échange est quasiment nulle, traduisant une indépendance totale entre les deux populations d'eau, à l'échelle de la séquence de mesure RMN.

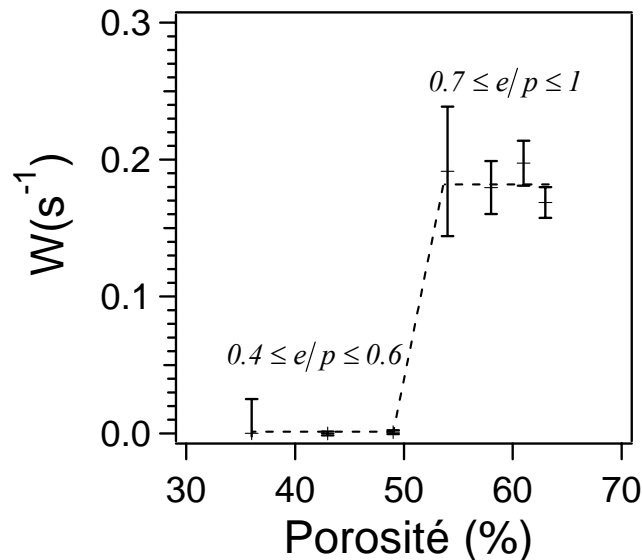


Figure III-20 Evolution de la vitesse d'échange W (s^{-1}) en fonction de la porosité totale des échantillons de plâtre pris à différents rapports de gâchage (e/p). Résultats obtenus en ajustant les signaux expérimentaux avec les équations (III.6, III.7) et III.12. Les barres d'erreurs ont été obtenues en traitant dix expériences différentes pour chaque valeur de e/p .

Cette évolution bimodale de W montre l'existence d'un rapport seuil $(e/p)_{seuil} \sim 0.6$, à partir duquel l'organisation de la microstructure est modifiée. Ces résultats attestent ainsi clairement de l'existence d'un certain seuil de percolation de l'eau se manifestant entre deux modes distincts d'organisation de la microstructure du plâtre pris. En utilisant une loi de diffusion (isotrope), il est possible d'estimer le parcours de diffusion moyen l_D nécessaire pour que les deux populations d'eau arrivent à se connecter au bout d'une durée l/W :

$$l_D = \sqrt{6D_{plâtre}/W} \quad \text{III-13}$$

avec $D_{plâtre} \approx D_{bulk}/\tau$ le coefficient d'auto diffusion approximatif de l'eau confinée dans la porosité du plâtre pris ($D = 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'eau à la température ambiante et τ est le facteur de tortuosité dans le réseau poreux). Par ailleurs, pour une porosité $\phi \sim 50 \%$, nous pouvons estimer la valeur de la tortuosité à environ $\tau \sim 2$ d'après Levitz [20]. En substituant cette valeur dans l'équation III.13, nous obtenons $l_D \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ (environ dix fois la longueur d'un monocristal de gypse). D'un point de vue microstructural, ce résultat révèle la coexistence de deux niveaux de confinement différents de l'eau au sein d'une même matrice de plâtre pris. Ils résultent probablement d'une densité d'enchevêtrement différente des cristaux de gypse d'une région à une autre de la matrice (Figure III-21), où il apparaît un seuil de percolation de l'eau entre les deux niveaux vers $e/p \sim 0.6$.

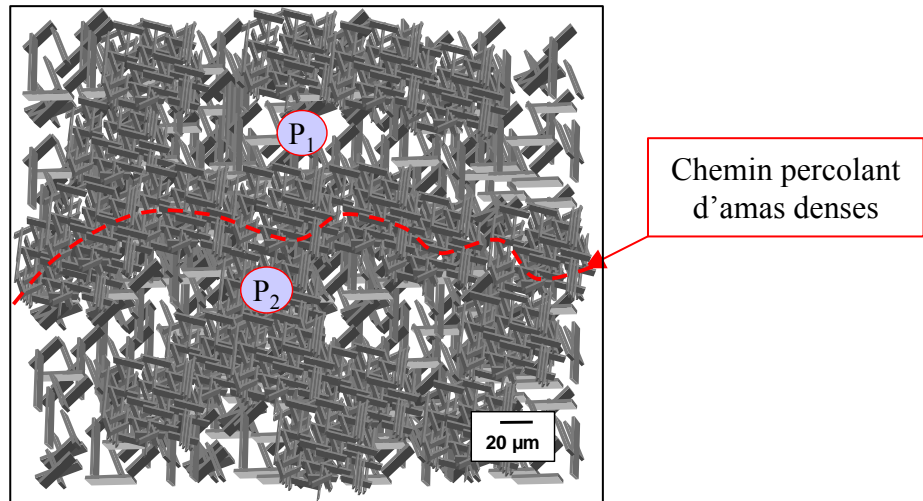


Figure III-21 Existence de deux niveaux de texturation dans le plâtre pris, renfermant les deux populations d'eau P_1 et P_2 .

D. Discussion et conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre la microstructure du plâtre pris et les différentes sources de relaxation du signal RMN des protons de l'eau dans ce réseau poreux. Nous avons montré que la décroissance de l'aimantation transverse de l'eau dans ce matériau est clairement bi-exponentielle.

Des observations similaires ont été obtenues par Boguszynska et McDonald [140], sur un échantillon de plâtre pris (type α ; avec $e/p=0.4$), par des mesures de relaxation du proton à bas champ magnétique (Maran Ultra, 0.55T / 23MHz) et en utilisant un appareil RMN portable (NMR Mouse, 20MHz). Ces résultats ont également montré l'existence de deux composantes de relaxation différentes et qui évoluent avec le temps.

Par ailleurs, nous avons montré par des expériences originales de désaturation / saturation du réseau poreux du plâtre pris que les deux composantes de relaxation de l'eau dans ce matériau obéissent à un régime de diffusion rapide limitée par l'interaction avec la surface. Cependant, l'apparition d'une nette hystérésis dans l'évolution du temps court de relaxation $T_{2,court}$ et dans l'évolution de la fraction volumique qui lui est associée témoigne d'un effet de confinement poreux assez important subi par cette population.

Parallèlement, nous avons montré la capacité de la technique de relaxation magnétique du proton à caractériser les variations de la microstructure d'un poreux par des mesures de relaxation sur différents échantillons de plâtres pris :

- (i) Des échantillons ont été préparés avec différents rapports de gâchage (ce qui consiste principalement à faire varier la porosité du matériau final). Ces mesures ont montré que, plus la valeur de la porosité est faible, plus le signal de relaxation est rapide. L'observation des signaux de relaxation a montré une variation importante des signaux de relaxation entre deux familles de rapports de gâchage compris entre $1 \geq e/p \geq 0.7$ et $0.6 \geq e/p \geq 0.4$.
- (ii) Des échantillons ont été préparés avec un ajout croissant de gypse broyé (ce qui consiste principalement à faire varier la surface spécifique du matériau final). Ces mesures ont

montré que, plus la valeur de la surface spécifique est importante, plus le signal de relaxation est rapide. Ainsi, ces résultats confirment une fois encore l'existence d'un régime de diffusion rapide limitée par l'interaction avec la surface et caractérisé par la relation $T_2 \propto V/S$ (où V est le volume du pore et S est la surface développée).

Dans le but d'expliquer l'existence de deux populations d'eau différentes dans un matériau perméable et constitué principalement d'enchevêtrements d'aiguilles, nous avons proposé une modélisation de la relaxation de l'eau dans ce type de microstructure complexe. Ainsi, nous avons montré qu'il existe une faible connexion entre ces différentes populations d'eau, qui se caractérise par une vitesse d'échange W et que nous avons mesurée dans le cas des échantillons préparés avec différents rapports de gâchage (e/p). A l'aide de ces mesures, nous avons réussi à identifier deux modes de connexion différents associés aux deux familles de rapport de gâchage $1 \geq e/p \geq 0.7$ et $0.6 \geq e/p \geq 0.4$.

Enfin, nous avons associé ces résultats à l'existence de deux niveaux d'organisation de la structure poreuse (régions ayant différentes densités d'enchevêtrement des aiguilles de gypse) et dont le seuil de percolation du réseau liquide (à l'échelle de la durée de la séquence de mesure RMN) se manifeste vers $e/p \sim 0.6$. Dans ce système l'eau est distribuée entre les « trous » (régions de faible densité d'enchevêtrement) et les « amas d'aiguilles » (régions où la densité d'enchevêtrement est très forte).

Des résultats similaires ont été observés précédemment par Filippov et *al.* [141-143] en utilisant la technique ^1H -RMN des gradients de champ pulsés. Ainsi, les mesures des coefficients d'autodiffusion de l'eau dans des échantillons de plâtres pris préparés avec différents rapports de gâchage ont montré une différence entre les faibles (0.4 - 0.6) et hauts (0.8 - 1) rapports e/p . Dans le cas des échantillons préparés avec des faibles rapports ($0.4 \leq e/p \leq 0.6$), les résultats ont été interprétés par un modèle de microstructure à deux niveaux d'organisation :

- (i) Le premier niveau comprend des couches interconnectées de fluide, avec des orientations aléatoires de la diffusion.
- (ii) Le deuxième niveau comprend des barrières distribuées à l'intérieur des couches et empêchant ainsi la diffusion du liquide.

D'autres travaux menés par L. Pel et *al.* [61, 118-120, 144-146] ont été réalisés au moyen de la technique ^1H -RMN de mesure des profils (1D) d'absorption de l'humidité à travers des échantillons de plâtre pris. Ces mesures ont montré que la diffusivité de l'eau dans ce matériau est caractérisée par deux régimes, correspondant à des degrés de saturation différents.

L'ensemble de nos travaux et ceux de la littérature concluent à l'existence de deux populations d'eau en échange lent. La relation entre les observations locales à l'échelle microscopique et les propriétés macroscopiques reste à étudier, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV :

Approche multi-échelles et multi-techniques

Nous montrons dans ce chapitre les potentialités de la relaxation magnétique du proton dans la caractérisation continue de la dynamique locale des populations d'eau dans les pâtes de plâtre, et dans la mesure quantitative des caractéristiques macroscopiques de ce réseau poreux. L'utilisation d'autres techniques de caractérisation non-destructive de ces propriétés macroscopiques permet de fournir des informations complémentaires et d'élargir le champ d'investigation de notre approche multi-échelles. A ce titre, les expériences de propagation des ondes ultrasonores permettent une mesure non-destructive des coefficients élastiques des pâtes de plâtre et une caractérisation continue de l'état de texturation du réseau solide de ce matériau. En complément, nous présentons une série de mesures de perméabilité au gaz et de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur des échantillons de plâtre pris à différents rapports de gâchage afin de les corrélérer avec les résultats obtenus à l'échelle « microscopique » par RMN du proton.

IV. Approche multi-échelles et multi-techniques

A. Suivi en continu des paramètres macroscopiques

1. Suivi en continu de la porosité totale d'une pâte

Nous avons vu précédemment que le signal d'aimantation RMN, mesuré à bas champ magnétique, est proportionnel à la quantité d'eau totale disponible dans une structure poreuse donnée (Figure II-6) : Il permet ainsi une estimation continue et non-invasive du volume poreux, à condition que l'échantillon soit parfaitement saturé tout au long de la réaction d'hydratation.

Par ailleurs, il est connu que le processus de prise et de durcissement des pâtes de plâtre est associé à deux principales variations volumiques internes, opérant en opposition l'une par rapport à l'autre :

- (i) une contraction volumique (retrait endogène), résultant du fait que le volume des produits de la réaction d'hydratation (cristaux de gypse) est inférieur à la somme des volume initiaux (eau + anhydre);
- (ii) une expansion volumique (gonflement de prise), résultant de la croissance progressive des cristaux de gypse au cours de la texturation du matériau et induisant une légère augmentation du volume externe de la pâte [110].

Afin d'éviter la désaturation du réseau poreux pendant la prise, nous avons ajouté un volume supplémentaire d'eau (eau saturée en gypse ~ 2.65 g/L) au-dessus de l'échantillon étudié, assurant une alimentation progressive et continue de la porosité tout au long de la texturation du matériau, sans aucune perturbation du système.

La Figure IV-1 présente le signal de décroissance de l'aimantation transverse normalisée correspondant à un échantillon de plâtre pris ($e/p=0.8$) saturé en eau et couvert du volume d'eau susnommé à sa surface. Le trait discontinu représente le meilleur ajustement du signal expérimental obtenu avec une fonction tri-exponentielle : une exponentielle correspondant à la solution de ressuage (temps long de relaxation, $T_2 \sim 2$ s) et deux autres correspondante aux populations d'eau saturant la porosité du plâtre pris (temps courts de relaxation, $T_2 \leq 200$ ms).

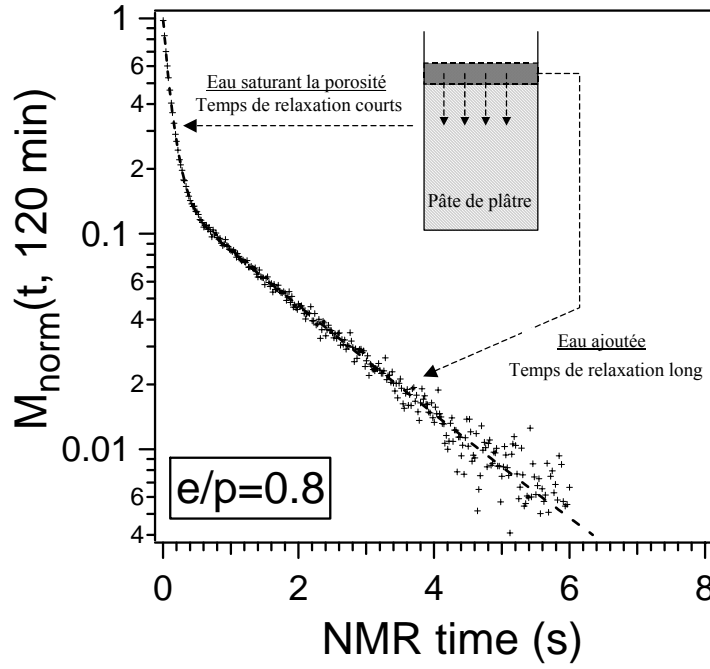


Figure IV-1 Décroissance multi-exponentielle de l'aimantation transverse obtenue sur une pâte de plâtre recouverte d'une solution saturée en gypse.

Par conséquent, le volume poreux peut être facilement mesuré tout au long de la texturation du matériau, sans aucune perturbation : pas de séchage, pas de haute pression destructive et pas de perturbation de la réaction d'hydratation par des stoppages chimiques. Ainsi, le suivi de la texturation du matériau par RMN du proton permet une estimation rapide et continue de la porosité totale qui peut s'exprimer en fonction du degré d'avancement de la réaction d'hydratation [122]:

$$\Phi(\alpha) = \frac{V_{pores}(\alpha)}{V_{pores}(\alpha) + V_{solide}(\alpha)} \quad \text{IV-1}$$

$$\text{avec, } \begin{cases} V_{pores}(\alpha) \propto \sum_i m_{i,pores}(\alpha) \\ V_{solide}(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot V_{hemihydrate}(0) + \alpha \cdot V_{gypse}(1) \end{cases} \quad \text{IV-2}$$

$V_{pores}(\alpha)$ et $V_{solide}(\alpha)$ sont respectivement le volume des pores et le volume théorique de la phase solide (formée d'hémihydrate ($V_{hemihydrate}$) et dihydrate (V_{gypse})) qui dépendent du degré d'avancement de la réaction d'hydratation α . $V_{hemihydrate}(0)$ est le volume initial d'hémihydrate utilisé pendant le gâchage, et $V_{gypse}(1)$ est le volume théorique de gypse produit à la fin de la réaction d'hydratation ($\alpha = 1$). $\sum_i m_{i,pores}(\alpha)$ est la somme des

amplitudes des aimantations correspondantes à l'eau confinée dans la porosité du matériau (sans eau de ressuage) variant en fonction du degré d'hydratation α .

La Figure IV-2 présente l'évolution de la porosité totale de différentes pâtes de plâtre, préparées avec différents rapports de gâchage (e/p), et mesurée en continu tout au long de la texturation du matériau.

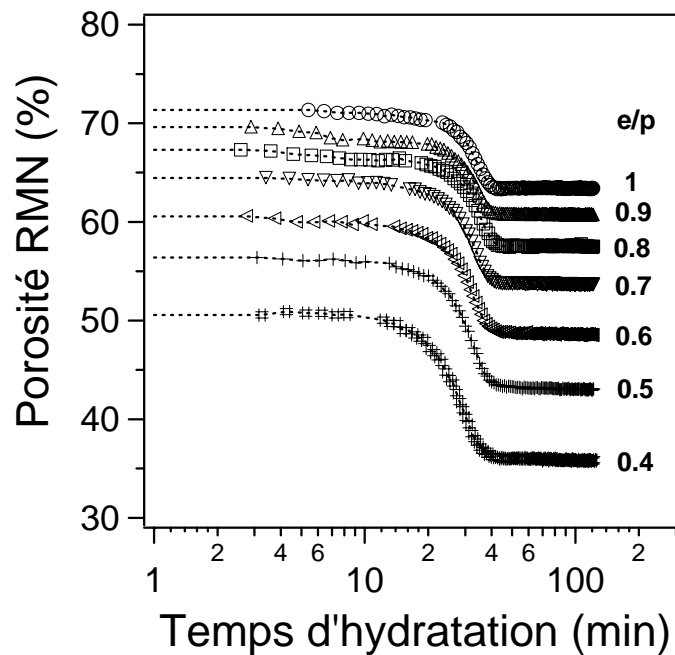


Figure IV-2 Evolution de la porosité RMN au cours de la prise et en fonction du rapport de gâchage initial.

L'utilisation du terme « porosité », avant la prise du matériau, est associée à la caractérisation quantitative de la mise en place progressive de la structure poreuse. Comme attendu, durant tout le processus de texturation du plâtre, plus le rapport de gâchage est faible, plus les porosités sont faibles. Par ailleurs, nous observons la même évolution sigmoïdale de la porosité pour tous les échantillons étudiés.

Sur le Tableau IV-1 sont présentées les valeurs des porosités totales mesurées respectivement par porosimétrie à intrusion de mercure et par RMN du proton (correspondant aux valeurs des paliers, à $t_{hyd.} = 100$ min) des échantillons de plâtres pris préparés avec différents rapports de gâchage. Ce tableau montre que les valeurs données par les deux techniques sont très proches. Cependant l'avantage principal de la RMN est son caractère non-destructif. En effet, elle permet une mesure rapide et reproductible de la porosité à température ambiante, sans séchage, ni perturbation.

e/p	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$\Phi_{\text{Hg}} (\%)$	36	44	51	55	58	60	61
$\Phi_{\text{NMR}} (\%)$	36	43	49	54	58	61	63

Tableau IV-1 Porosités des échantillons de plâtre pris mesurées respectivement par porosimétrie à intrusion de mercure (erreur $\sim 1\%$) et par relaxation magnétique du proton, en fonction du rapport de gâchage (e/p).

2. Suivi en continu de la surface spécifique d'une pâte

Nous avons montré au chapitre précédent (III.B.3) que la relaxation de l'eau dans la porosité du plâtre pris obéit à un régime de diffusion rapide, limitée par l'interaction avec la surface. Cette caractéristique rend possible la détermination de la surface totale développée par la structure poreuse en utilisant l'équation (I.24). Nous avons également montré que deux composantes de relaxation différentes peuvent être attribuées à deux types d'eau différemment confinée. Nous pouvons ainsi définir la surface totale développée $S_{\text{totale}}(\alpha)$, comme la somme de toutes les surfaces élémentaires $s_i(\alpha)$ correspondant aux différentes composantes de relaxation. La surface spécifique $S_p(\alpha)$ est obtenue en divisant la surface totale par la masse de solide $m_{\text{solide}}(\alpha)$ au degré d'hydratation α :

$$S_p(\alpha) = \frac{S_{\text{totale}}(\alpha)}{m_{\text{solide}}(\alpha)} \quad \text{IV-3}$$

$$\begin{aligned} S_{\text{totale}}(\alpha) &= \sum_{i=1}^2 s_i(\alpha) \\ \text{avec,} \quad &= \sum_{i=1}^2 \left(\frac{V_i(\alpha)}{\rho_2} \right) \left(\frac{1}{T_{2i,\text{mesuré}}(\alpha)} - \frac{1}{T_{2,\text{volume}}} \right) \end{aligned} \quad \text{IV-4}$$

$$\text{et} \quad m_{\text{solide}}(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot m_{\text{hémihydrate}}(0) + \alpha \cdot m_{\text{gypse}}(1) + m_{\text{impuretés}} \quad \text{IV-5}$$

ρ_2 , étant la vitesse de relaxation transverse de surface (pour le plâtre $\rho_2 \sim 5 \mu\text{m.s}^{-1}$); $m_{\text{hémihydrate}}(0)$ est la masse de plâtre initiale ($\alpha=0$); $m_{\text{gypse}}(1)$ est la masse de gypse produit à la fin de la réaction d'hydratation ($\alpha=1$) et $m_{\text{impuretés}}$ est la masse des impuretés (constante).

La Figure IV-3 présente l'évolution des surfaces spécifiques correspondant à plusieurs pâtes de plâtre préparées avec différents rapports de gâchage ($e/p = 1$ à 0.4). Globalement, comme pour la porosité, nous observons une décroissance sigmoïdale de la surface spécifique de la pâte au cours de la réaction d'hydratation. Ceci s'explique par la différence importante entre la surface spécifique de la poudre de plâtre initiale ($\sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$), et celle correspondant au gypse produit à la fin de la réaction d'hydratation ($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$). Par ailleurs, aux temps courts d'hydratation ($t_{hyd.} \leq 20 \text{ min}$), cette figure montre que plus le rapport de gâchage est faible, plus la surface spécifique mesurée par RMN du proton est importante. En effet, plus la quantité de plâtre initiale est importante (faible e/p), plus le nombre de germes de nucléation par unité de volume est important, ce qui induit une élévation de la valeur de la surface spécifique.

Cependant, tous ces échantillons à différents rapports de gâchage tendent approximativement vers la même valeur de surface spécifique à la fin de la réaction $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci s'explique par le fait que la cristallisation est très peu modifiée à différents rapports de gâchage. En effet, pour ($\alpha \sim 1$) la surface totale développée est principalement normalisée par la quantité de gypse produit ($m_{solide}(\alpha \sim 1) \approx m_{gypse}(I)$) ; la quantité de plâtre initiale (variant en fonction du rapport e/p) n'intervient plus dans le calcul.

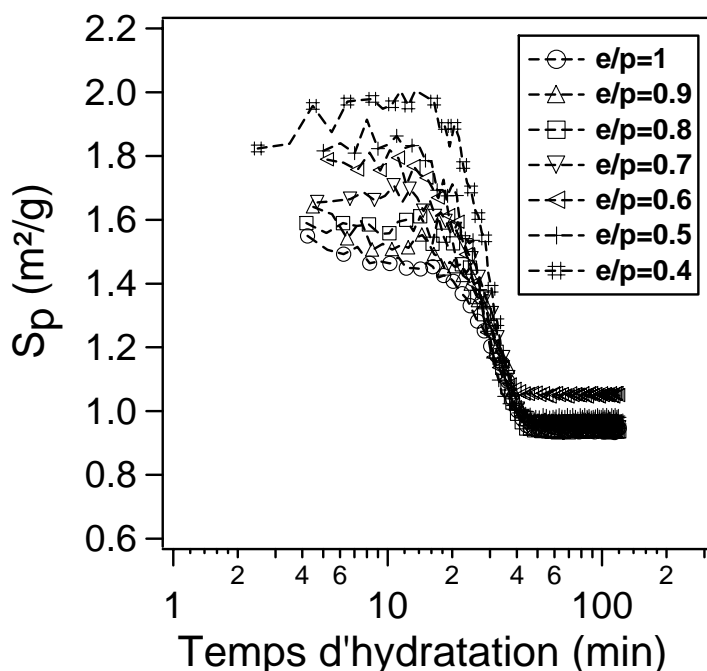


Figure IV-3 Evolution de la surface spécifique RMN au cours de la prise et en fonction du rapport de gâchage initial.

3. Suivi en continu des propriétés élastiques du plâtre

En utilisant les mesures de propagation des ondes ultrasonores, il est possible de déduire en continu et d'une façon non-destructive l'évolution de l'état de texturation du réseau solide d'une pâte de plâtre et de déduire l'évolution de ses propriétés mécaniques. Ces expériences ont été réalisées au moyen d'une cellule de mesure (Figure IV-4) comprenant deux plaques de plexiglas et deux transducteurs piézo-électriques (mesurant à la fois les ondes longitudinales et transverses). Afin de permettre une meilleure transmission des ondes ultrasonores des transducteurs à la cellule, nous utilisons un couplant caractéristique du type d'onde étudiée (couplant gel, *Sofranel*).

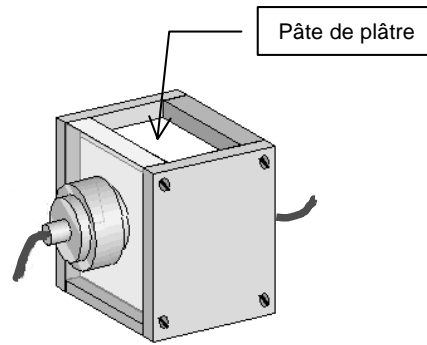


Figure IV-4 Cellule de mesure des ondes ultrasonores.

Après un gâchage externe de la poudre anhydre avec l'eau, la pâte de plâtre est introduite dans l'espace compris entre les deux plaques de plexiglas, de volume $4 \times 6 \times 10 \text{ cm}^3$. La génération et la détection des ondes ultrasonores sont ensuite effectuées par l'intermédiaire du logiciel BOXER (mis au point par l'équipe du professeur Cohen-Tenoudji, Université Paris 7), pilotant ainsi le générateur d'impulsions ultrasonores et la carte d'acquisition des signaux. Enfin la visualisation et le traitement des signaux acoustiques sont effectués à l'aide du logiciel ASA. En utilisant les équations (I-6, I-7, I-8 et I-9) et en estimant la masse volumique du mélange (plâtre + eau) par :

$$\begin{aligned} \rho &= X_{\text{plâtre}} \cdot \rho_{\text{plâtre}} + X_{\text{eau}} \cdot \rho_{\text{eau}} \\ &= X_{\text{plâtre}} \cdot \rho_{\text{plâtre}} + (1 - X_{\text{plâtre}}) \cdot \rho_{\text{eau}} \end{aligned} \quad \text{IV-6}$$

avec $X_{\text{plâtre}}$ et X_{eau} respectivement les fractions volumiques de l'eau et du plâtre correspondant à un rapport de gâchage donné, il devient possible d'avoir une mesure continue des propriétés élastiques de la pâte de plâtre de l'état de suspension liquide jusqu'à l'état de matériau rigide et durci.

La Figure IV-5 présente l'évolution des vitesses de transmission des ondes ultrasonores (transverses, (V_T) et longitudinales, (V_L)) au cours de la texturation d'une pâte de plâtre préparée avec un rapport de gâchage ($e/p=0.8$). Parallèlement, sur cette figure est représenté le module d'élasticité (ou module de Young) E calculé en utilisant l'équation (I-6).

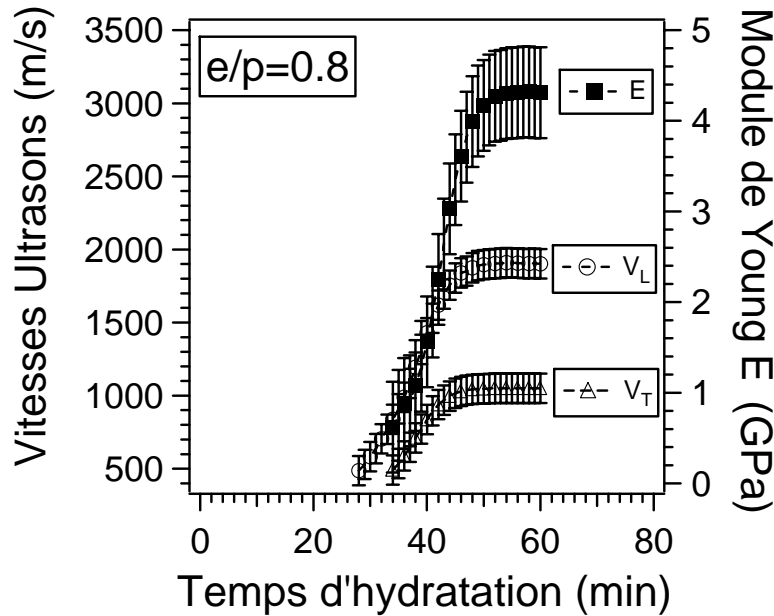


Figure IV-5 Caractérisation continue du module d'élasticité E , à partir de la mesure des vitesses de propagation des ondes ultrasonores (V_T , V_L).

Nous avons montré précédemment que les ondes transverses se propagent uniquement dans les systèmes solides. Ainsi, la première détection de l'onde transverse au cours de la texturation de cette pâte de plâtre ($e/p=0.8$) est enregistrée vers $t_{hyd.} \sim 34$ min, correspondant au temps d'apparition du premier chemin percolant solide permettant de conduire ce type d'onde d'un bout à l'autre de l'échantillon. Ce n'est qu'à partir de ce temps caractéristique que nous pouvons calculer les propriétés élastiques du matériau, en particulier le module d'élasticité E .

Cette figure montre ainsi une évolution sigmoïdale de V_T , V_L et par conséquent de E en fonction du temps d'hydratation de la pâte. Vers $t_{hyd.} \sim 34$ min, les vitesses acoustiques se stabilisent sur des paliers correspondant à la fin du processus de texturation de la pâte et à la stabilisation des propriétés mécaniques finales du matériau ($E \sim 4.5$ GPa, pour $e/p=0.8$).

Nous allons maintenant voir les résultats concernant le matériau durci.

B. Caractérisation micro- et macroscopique du matériau durci

1. Analyse d'images

La Figure IV-6 présente les microstructures de plâtre pris de différents rapports de gâchage (e/p). Ces images ont été observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, JEOL 5800LV / 15 kV) sur des sections polies de plâtre pris imprégnées de résine époxy. Une binarisation des images a été effectuée (Image Tool / UTHSCA Software) afin de faire ressortir la porosité (en noir) et le solide (en blanc).

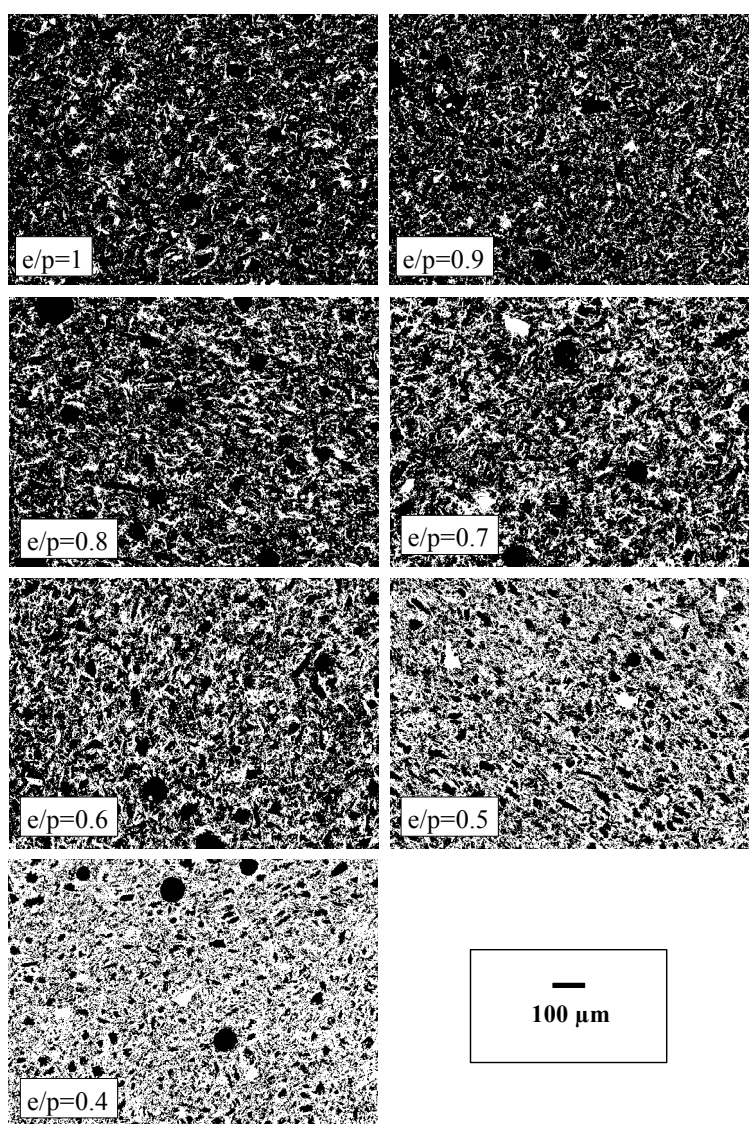


Figure IV-6 Observations MEB (Microscope JEOL 5800LV / 15 kV), de sections polies d'échantillons de plâtre pris de différents rapports de gâchage. Dans ces images (obtenues après binarisation), le noir représente le vide et le blanc représente les cristaux de gypse.

Cette figure montre clairement que, plus le rapport de gâchage est faible plus la densité d'enchevêtrement des cristaux est élevée. Pour confirmer ces observations, nous présentons sur la Figure IV-7 l'évolution de la porosité (2D), obtenue par quantification du pourcentage de couleur noire (les vides) par rapport à la surface totale de l'image. Ces images étant à deux dimensions (2D), nous supposons qu'une coupe aléatoire du matériau pour un même rapport de gâchage (e/p), donnerait une image très proche de celles présentées sur la Figure IV-6.

Les résultats de la Figure IV-7 ont été obtenus en moyennant les résultats de dix images par e/p . Cette figure montre une porosité qui augmente avec le rapport de gâchage.

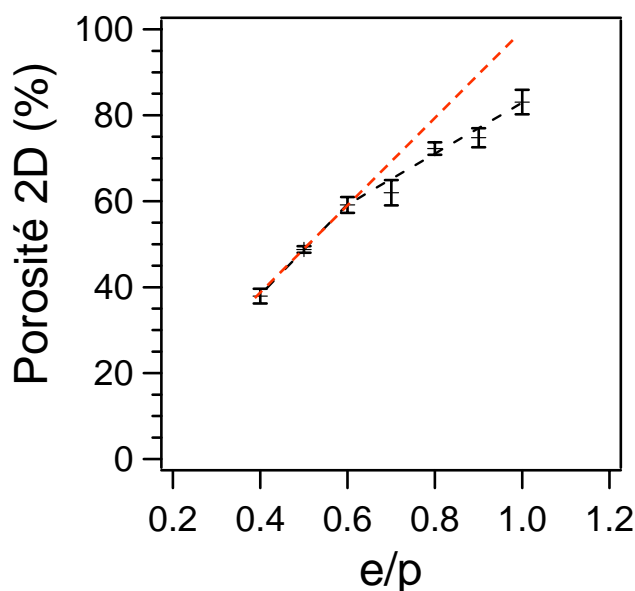


Figure IV-7 Evolution de la porosité (2D) en fonction du rapport de gâchage initial du plâtre.

Nous observons un changement d'allure très net entre l'évolution de la porosité pour $1 \geq e/p \geq 0.7$ et son évolution pour $0.6 \geq e/p \geq 0.4$. Nous retrouvons une transition autour de $e/p=0.6$ similaire à celle de la vitesse d'échange, obtenue par modélisation du signal de relaxation de l'eau dans le plâtre (III.C.2).

2. Mesure de la perméabilité au gaz

Afin d'étudier les phénomènes de transport à l'échelle macroscopique, nous présentons des mesures de perméabilité au gaz pour des échantillons de différents (e/p). L'essai consiste à soumettre l'échantillon à une pression constante de gaz (Figure IV-8). La perméabilité apparente K_a (en m^2) est déterminée à partir de la mesure du flux de gaz Q (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en régime permanent, dans l'hypothèse d'un écoulement laminaire, à une pression donnée. Ce flux est dû à une différence de pression entre l'entrée du gaz dans l'éprouvette et la pression de sortie du gaz de l'éprouvette à la pression atmosphérique. Pour calculer K_a , nous utilisons la loi de Hagen-Poiseuille:

$$K_a = \frac{2 \cdot Q \cdot P_{atm} \cdot L \cdot \mu}{A \cdot (P^2 - P_{atm}^2)} \quad \text{IV-7}$$

avec L (en m) et A (en m^2) respectivement l'épaisseur et la section de l'éprouvette, μ (en Pa.s) la viscosité dynamique du gaz, P_{atm} (en Pa) la pression atmosphérique et P (en Pa) la pression d'entrée appliquée.

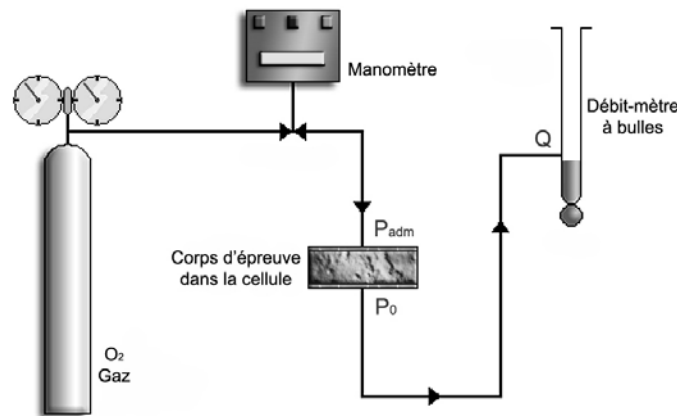


Figure IV-8 Dispositif expérimental pour la mesure de la perméabilité au gaz [147, 148].

Ces essais ont été réalisés au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) au sein de la division Béton et Composites Cimentaires (BCC). La Figure IV-9 présente l'évolution de la perméabilité apparente K_a en fonction de la porosité des échantillons de plâtre pris préparés avec des rapports de gâchage (e/p) croissants. Cette figure montre une

augmentation progressive de la perméabilité apparente en fonction de la porosité totale correspondant aux échantillons de plâtres pris à différents rapports de gâchage.

Cependant malgré l'impossibilité de la mesure pour les échantillons de hauts rapports de gâchage (perméabilité apparente dépassant la limite de mesure du dispositif expérimental utilisé, $K_a > 300 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$), nous notons une élévation importante de la porosité dans le passage de $e/p = 0.6$ ($\Phi \sim 49\%$) à $e/p = 0.7$ ($\Phi \sim 54\%$). D'ailleurs, cette évolution peut être ajustée par une fonction exponentielle (trait discontinu).

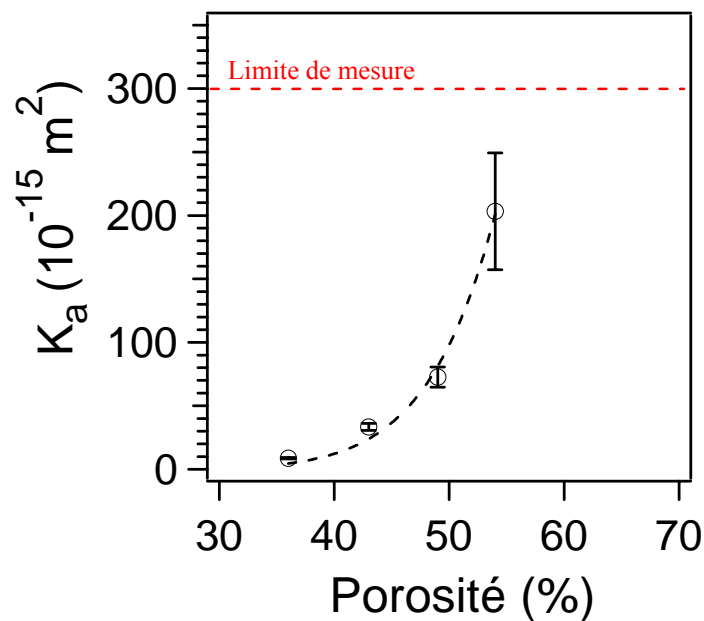


Figure IV-9 Evolution de la perméabilité en fonction de la porosité du plâtre pris.

Ces résultats mettent en évidence une élévation importante de la valeur de la perméabilité correspondante à des valeurs de porosité supérieures à 50%, sans pour autant pouvoir réellement parler de transition microstructurale (observée en RMN et en analyses d'images MEB) à $e/p = 0.6$ ($\Phi > 50\%$). Néanmoins, il est difficile de comparer les mesures locales obtenues par RMN de liquides en régime diffusif, avec les mesures macroscopiques de perméabilité au gaz où un gradient de pression élevé est utilisé.

3. Mesure des modules élastiques

La RMN du proton nécessite des échantillons saturés en eau, alors que les propriétés d'usage du plâtre pris sont mesurées sur un matériau sec. Afin de corréler les informations précédemment obtenues par RMN avec les propriétés mécaniques du plâtre pris, nous avons étudié (Figure IV-10) l'évolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores (transverse V_T et longitudinale V_L) en fonction de la porosité des échantillons de plâtres pris humides (après 1h d'hydratation) et secs (séchés à l'étuve à 45°C) préparés avec différents rapports de gâchage initiaux (e/p).

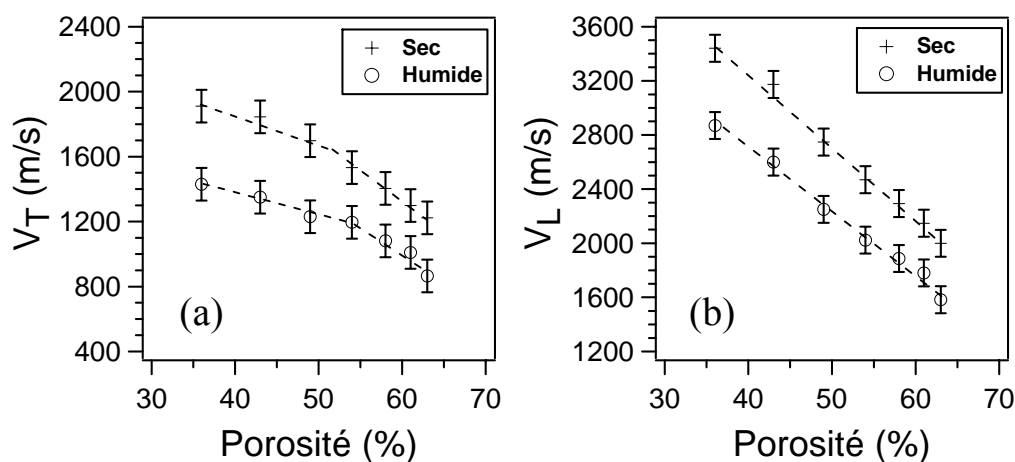


Figure IV-10 Evolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores en fonction de la porosité des échantillons de plâtre pris humides et secs ; (a) vitesse transverse, V_T ; (b) vitesse longitudinale V_L .

Comme attendu, plus la porosité du matériau est faible (i.e. plus le rapport de gâchage initial (e/p) est faible), plus les vitesses de propagations des ondes ultrasonores sont rapides. Parallèlement, nous notons que les vitesses mesurées sur les échantillons secs sont nettement plus rapides que celles mesurées sur les échantillons humides (atténuation due à l'eau). Cet effet peut être relié à l'amélioration des liaisons intercrystallines suite au séchage du matériau.

Par ailleurs, contrairement à la vitesse longitudinale (V_L) qui évolue en fonction de la porosité suivant une allure linéaire monotone, l'évolution de la vitesse transverse (V_T) montre une nette modification de la pente entre les échantillons de plâtres pris préparés avec des rapports de gâchage $0.4 \leq e/p \leq 0.6$ et $0.7 \leq e/p \leq 1$, à la fois secs et humides. Ainsi, ce résultat témoigne de la présence d'une transition microstructurale importante dans le passage entre les deux familles de (e/p) et qui peut être corrélée avec les mesures locales obtenues par RMN du proton.

Nous pouvons déduire les modules élastiques des différents échantillons de plâtres pris à différents rapports de gâchage, à l'état humide et sec en utilisant les équations (I-6 à I-9).

A titre indicatif, la Figure IV-11 présente l'évolution du module de cisaillement des échantillons de plâtres pris préparés avec différents rapports de gâchage en fonction de la porosité totale (mesurée par porosimétrie au mercure), et la Figure IV-12 présente l'évolution du module d'incompressibilité.

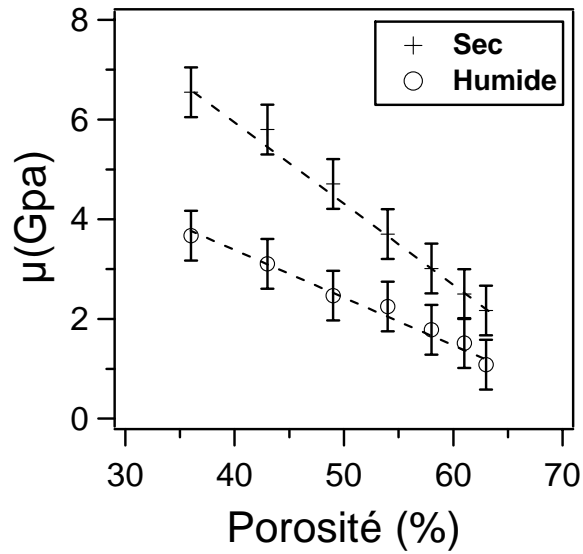


Figure IV-11 Evolution du module de cisaillement μ en fonction de la porosité des échantillons de plâtre pris, à l'état humide et sec.

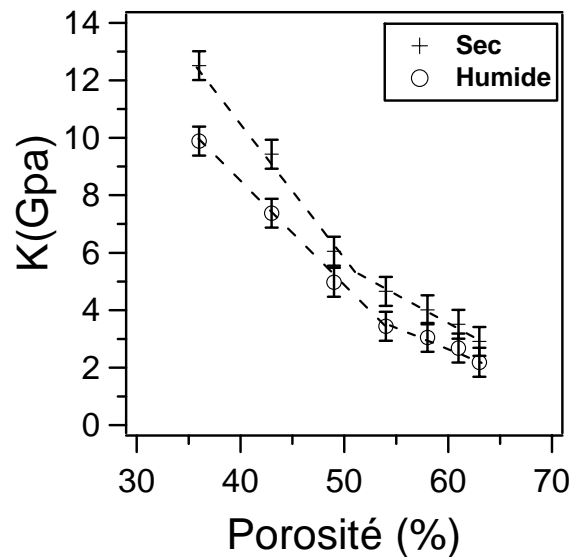


Figure IV-12 Evolution du module d'incompressibilité K en fonction de la porosité des échantillons de plâtre pris, à l'état humide et sec.

Pour les échantillons préparés avec des rapports de gâchage $e/p \leq 0.6$, nous notons un accroissement plus rapide de l'incompressibilité du matériau qui acquiert de plus en plus de rigidité et son comportement devient de plus en plus proche de celui d'un « solide compact » ($K_{gypse} \sim 45$ Gpa).

Afin de corréler les mesures obtenues à l'échelle « macroscopiques » avec celles obtenues à l'échelle « microscopiques », nous présentons une approche multi-échelles de la prise du plâtre.

C. Relation micro/macro

La Figure IV-13 présente l'évolution des fractions volumiques P_1 et P_2 , correspondant aux deux composantes du signal de relaxation de l'eau dans une pâte de plâtre ($e/p=0.6$), en fonction du degré d'hydratation (mesuré par RMN du proton). Cette figure montre deux évolutions différentes :

- (i) La fraction volumique P_1 correspond à la population d'eau la plus abondante ($P_1 \sim 95\%$ de l'eau de gâchage à $\alpha \sim 5\%$) et au temps de relaxation le plus long : Il s'agit d'un réservoir d'eau alimentant à la fois la réaction d'hydratation et le reste de la porosité qui se crée après la prise du matériau ($\alpha \sim 75\%$).
- (ii) La fraction volumique P_2 correspond à la population d'eau la moins abondante ($P_2 \sim 5\%$ de l'eau de gâchage à $\alpha \sim 5\%$) et au temps de relaxation le plus court. Il s'agit d'une population qui peut être attribuée à une eau adsorbée sur les grains d'hémihydrate et les cristaux de dihydrate au début de la réaction d'hydratation, et qui s'amplifie après la prise accompagnant la texturation du matériau (formation d'amas denses).

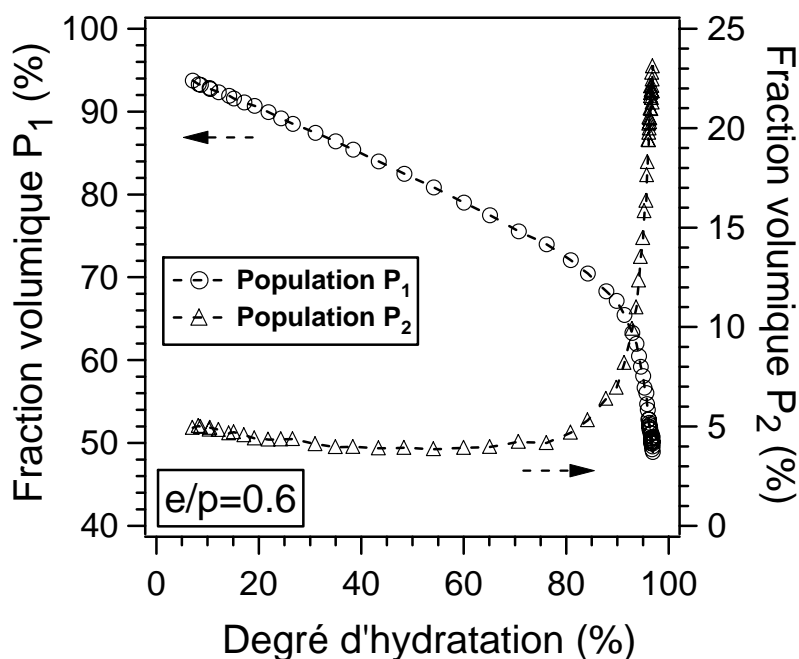


Figure IV-13 Evolution des fractions volumiques P_1 et P_2 (mesurées par RMN du proton) en fonction du degré d'hydratation d'une pâte de plâtre ($e/p=0.6$).

La Figure IV-14 présente l'évolution de deux paramètres macroscopiques caractérisant les propriétés d'usage d'une pâte de plâtre ($e/p = 0.6$) : la porosité totale (mesurée par RMN du proton) et le module d'élasticité (dédit des mesures des vitesses ultrasonores). Cette figure montre deux évolutions différentes :

- (i) La porosité totale de la pâte de plâtre diminue linéairement en fonction du degré d'hydratation.
- (ii) Le module d'élasticité augmente exponentiellement à partir de la prise (apparition du premier chemin percolant solide) et atteint sa valeur maximale à la fin de la réaction d'hydratation ($E \sim 6.5$ GPa).

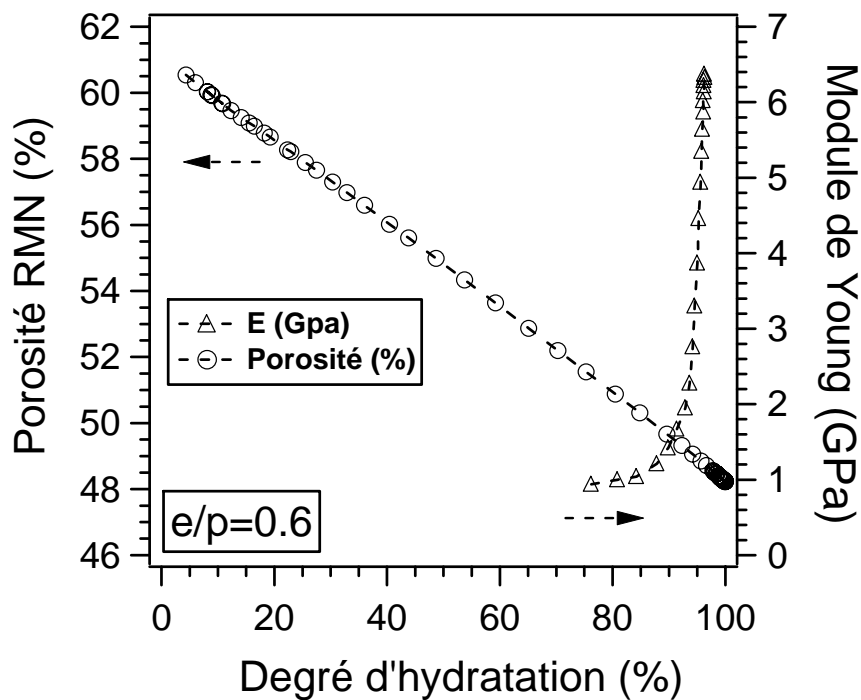


Figure IV-14 Evolution de la porosité et du module d'élasticité en fonction du degré d'hydratation d'un pâte de plâtre ($e/p=0.6$).

Les figures VI-13 et IV-14 présentent un suivi de la texturation d'une pâte de plâtre respectivement à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique. Ces figures montrent des correspondances entre les différents paramètres mesurés.

- (i) La diminution de la fraction volumique P_l en fonction du degré d'hydratation peut être reliée à la diminution linéaire et progressive de la porosité totale du matériau au cours de l'hydratation du plâtre.

- (ii) L'amplification importante de la population P_2 après la prise du matériau est une information continue sur l'état de texturation du matériau et peut être reliée à l'augmentation exponentielle du module d'élasticité de la pâte. Nous avons donc une méthode originale capable d'expliquer l'augmentation du module d'Young par une augmentation du confinement de l'eau, donc des cristaux de gypse.

D. Discussion et conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre une approche multi-échelles et multi-techniques de la prise et du durcissement du plâtre. Dans cette démarche, nous avons confronté les observations microscopiques obtenues par RMN du proton par une mesure des propriétés macroscopiques du matériau au moyen de techniques complémentaires de caractérisation du réseau poreux. Ainsi, nous avons montré qu'en utilisant la mesure RMN du proton, il est possible d'obtenir des informations continues sur la mise en place du réseau poreux sans aucune perturbation du système (mesure de l'évolution cinétique de la porosité et de la surface spécifique).

Parallèlement, nous avons mesuré les vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans le matériau, afin de déduire en continu les propriétés élastiques des pâtes de plâtres au cours de la texturation du réseau solide. Ainsi, une approche multi-techniques (ultrasons, analyse d'images et perméabilité au gaz) appliquée aux échantillons de plâtre pris à différents rapports de gâchage, a permis de valider la présence d'un rapport de gâchage seuil ($e/p \sim 0.6$) à partir duquel il existe une variation notable de la microstructure et des propriétés macroscopiques du matériau.

Par un couplage des mesures RMN du proton, obtenues aux deux échelles micro- et macroscopique, et des mesures ultrasoniques au cours de la texturation d'une pâte de plâtre $e/p=0.6$, nous avons montré les potentialités de cette approche multi-échelles à sonder le réseau poreux, permettant ainsi un contrôle continu des propriétés d'usage du matériau final.

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour améliorer la compréhension de la prise et de la texturation des matériaux poreux évolutifs (tels que les matériaux de construction), nous avons été amenés à répondre à un certain nombre de questions dans le cas du plâtre, matériau poreux de grande utilité en génie civil. Ces questions concernent : les techniques les mieux adaptées pour la caractérisation non-destructive de ces matériaux, le mode d'évolution de la microstructure au cours de la prise, l'organisation de la microstructure en fonction des paramètres de gâchage et en fonction de certains ajouts, et le lien entre les mesures locales (échelle microscopique) et les propriétés d'usage des matériaux (échelle macroscopique). Pour répondre à ces questions, nous avons choisi d'utiliser la technique de relaxation magnétique du proton. Le principal intérêt de son utilisation est qu'elle est non destructive et non invasive. Elle fournit des informations sur la dynamique d'un fluide en confinement et sur sa distribution volumique dans le réseau poreux.

Dans l'étude cinétique de l'hydratation du plâtre, nous avons utilisé la mesure quantitative de l'amplitude du signal RMN (aimantation transverse), pour calculer en continu la quantité d'eau consommée au cours de la réaction d'hydratation et déduire un degré d'hydratation RMN complémentaire de celui mesuré par calorimétrie isotherme et sensible à la variation de certains paramètres physico-chimiques de la pâte de plâtre (fluidité du mélange, présence d'additifs...). Par ailleurs, l'exploitation des signaux de relaxation dans le cas des pâtes de plâtres a montré l'existence quasi-permanente de deux populations d'eau différentes tout au long de la réaction d'hydratation.

- (i) La première population possédant la plus grande fraction volumique et le temps de relaxation le plus long (eau la plus libre), peut être associée à un grand réservoir d'eau servant à alimenter à la fois la réaction d'hydratation et la porosité qui se crée au fur et à mesure de l'avancement de la réaction d'hydratation. Elle peut occuper un grand volume poreux (eau dans les macropores, les trous, ...).
- (ii) La deuxième population possède la plus faible fraction volumique et le temps de relaxation le plus court (la moins libre). C'est une population qui reste très faible en volume pendant le début de l'hydratation, mais qui subit une amplification progressive de son volume après la prise du matériau. Elle est susceptible d'occuper des espaces poreux beaucoup plus confinés (eau dans les amas d'aiguilles, eau intercristalline,...).

Une partie importante de ce travail a consisté à répondre à la question suivante : comment expliquer la présence de deux populations d'eau différentes dans un matériau poreux polycristallin et de grande perméabilité ? Ce problème est complexe car nous savons que la Relaxation Magnétique Nucléaire n'est pas une technique résolue spatialement. D'où la nécessité de mener à la fois une démarche expérimentale et de modélisation pour répondre à cette question.

- (i) Pour connaître le régime limitant la relaxation de l'eau dans ce type de matériau, nous avons réalisé des expériences de désaturation / saturation progressives de l'espace poreux. Ces expériences ont validé la présence d'un régime de diffusion rapide entre l'eau de surface et l'eau de volume, dans un échantillon de plâtre pris. D'autre part, l'étude des signaux de relaxation de l'eau dans des échantillons de plâtre pris de différents rapports de gâchage (e/p) a montré l'existence d'un rapport de gâchage seuil $((e/p)_{\text{seuil}} \sim 0.6)$ à partir duquel il existe une variation importante de la microstructure.
- (ii) La modélisation de la relaxation de l'eau dans un échantillon de plâtre pris a montré la présence d'un échange extrêmement lent entre les deux populations d'eau mesurées (caractérisé par une vitesse d'échange $W \sim 0.2 \text{ s}^{-1}$). D'un point de vue microstructural, ce résultat révèle la coexistence de deux niveaux de confinements différents de l'eau au sein d'une même matrice de plâtre pris. A l'aide de ce modèle, nous avons réussi à identifier deux modes d'organisation microstructurale différents, associés aux deux familles de rapports de gâchage $1 \geq e/p \geq 0.7$ et $0.6 \geq e/p \geq 0.4$. Enfin, nous avons associé ces résultats à l'existence de deux niveaux d'organisation de la structure poreuse (régions ayant différentes densités d'enchevêtrement des aiguilles de gypse) et dont le seuil de percolation du réseau liquide (à l'échelle de la durée de la séquence de mesure RMN) se manifeste vers $e/p \sim 0.6$. Dans ce système l'eau est distribuée entre les « trous » (régions de faible densité d'enchevêtrement) et les « amas d'aiguilles » (régions où la densité d'enchevêtrement est très forte).

Dans une démarche expérimentale multi-échelles et multi-techniques, nous avons confronté les observations microscopiques obtenues par RMN du proton par une mesure des propriétés macroscopiques du matériau au moyen de techniques complémentaires de caractérisation du réseau poreux (analyse d'images, perméabilité au gaz). Parallèlement, par

un couplage des mesures RMN du proton, obtenues aux deux échelles micro- et macroscopique, et des mesures ultrasoniques au cours de la texturation d'une pâte de plâtre $e/p=0.6$, nous avons montré les potentialités de cette approche multi-échelles à sonder le réseau poreux, permettant ainsi un contrôle continu des propriétés d'usage du matériau final.

L'intérêt de cette étude dépasse naturellement le cas du plâtre. Nous pensons que cette approche multi-échelles et multi-techniques est suffisamment rapide, sensible et non-destructive pour qu'elle soit utilisée dans une large gamme de matériaux et de structures poreuses.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. Coquard, P., *Résistance mécanique des plâtres secs et humides*. 1992, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III: France. p. 93.
2. Murat, M. and Karmazsin, E., *Cinétique d'hydratation des sulphates de calcium semihydratés. Essais d'interprétation des courbes "vitesse-degré d'avancement"*. p. 218-236.
3. Karmazsin, E., *Cinétique et mécanisme d'hydratation des sulfates de calcium semihydratés. Etude par calorimétrie en régime isotherme*. 1978, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon. p. 150.
4. Galtier, P., *Hydratation et réactivité des liants calciques*. 1981, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. p. 150.
5. Espinosa, B., *Modélisation et contrôle par voie diélectrique de l'hydratation des plâtres en présence d'ensemencement*. 1989, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. p. 179.
6. Caspar, J.-P., Dany, C., Amathieu, L., Reynaud, P., and Fantozzi, G. *Influence de la microstructure du plâtre pris sur ses propriétés mécaniques*. in *XXIème congrès Eurogypsum*. 1996. Versailles, France.
7. Badens, E., *Etude de l'adsorption de l'eau sur les cristaux de gypse et de son influence sur les propriétés mécaniques du plâtre pur et additivé.*, in *Génie des procédés et physico-chimie*. 1998, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III: France. p. 110.
8. Meille, S., *Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure*. 2001, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon: France. p. 219.
9. Domenech, M., *Chimio-mécanique de l'hydratation du plâtre. Conséquences de l'adjuvantation*. 2002, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne France. p. 287.
10. De Jong, W. and Bouman, J., *Zeitschrift für Kristallographie*, 1938. **100**: p. 275.
11. Cole, W. and Lancucki, C., *A refinement of the cristal structure of gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . *Acta Crystallographica*, 1974. **B30**: p. 921-929.
12. Dowty, E., *Computing and drawing crystals shapes*. Amer Mineral, 1980. **65**: p. 465-471.
13. Amathieu, L., *Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plâtres pris*. 1985, Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences et Techniques St Jérôme. p. 183.
14. Finot, E., Lesniewska, E., Mutin, J. C., and Goudonnet, J. P., *Reactivity of gypsum faces according to the relative humidity by scanning force microscopy*. *Surface science*, 1997. **384**: p. 201-217.
15. Pake, *Journal of Chemical Physics*, 1948. **16**: p. 327.

16. Bezou, C., *Etudes des caractéristiques cristallographiques, thermodynamiques et microstructurales des produits de déshydratation du gypse*. 1991, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne. p. 132.
17. Sipple, E.-M., *Réarrangements structuraux et modifications microstructurales associés aux transformations de phases dans le système CaSO₄-H₂O*. 1999, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne. p. 140.
18. Finot, E., *Mesure des forces intercrystallines à l'origine de la prise du plâtre par microscopie à force atomique*. 1998, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne. p. 214.
19. Fenga, X., Garboczia, E. J., Bentza, D. P., Stutzmana, P. E., and Masonb, T. O., *Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscopy point-counting procedure*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**: p. 1787-1793.
20. Levitz, P., *Off-lattice reconstruction of porous media: critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**: p. 71-106.
21. Levitz, P., *Statistical modeling of pore network*, in *Handbook of Porous Media*, Sing, K., Editor. 2002, Wiley-VCH.
22. Choi, C., Balcom, B. J., Beyea, S. D., Bremner, T. W., Grattan-Bellew, P. E., and Armstrong, R. L., *Spatially resolved pore-size distribution of drying concrete with Magnetic Resonance Imaging*. Journal of Applied Physics, 2000. **2**: p. 88.
23. Baroghel-Bouny, V., *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthodes, analyse, interprétations*, ed. l'ENPC, P. d. 1994: Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. 408.
24. Sauzéat, E., *Composition et microstructure des Bétons de Poudres Réactives. Effets des traitements thermiques et du traitement compressif*. 1998, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
25. Diamond, S., *Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**: p. 1517-1525.
26. Bhattacharja, S., Moukwa, M., D'Orazio, F., Jehng, J. Y., and Halperin, W. P., *Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques*. Advn Cem Bas Mat, 1993. **1**: p. 67-76.
27. Jehng, J. Y., *Microstructure of wet cement paste: A Nuclear Magnetic Resonance Study*. 1995, Northwestern University.
28. Brunauer, S., Emmett, P., and Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309-319.

29. Thomas, J. J., Jennings, H. M., and Allen, A. J., *The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques*. Concrete Science and Engineering, 1999. **1**: p. 45-64.
30. Garci Juenger, M. C. and Jennings, H. M., *The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 883-892.
31. Allen, A. J., Windsor, C. G., Rainey, V., Pearson, D., Double, D. D., and Alford, N. M., *A small-angle neutron scattering study of cement porosities*. J Phys D: Appl Phys, 1982. **15**: p. 1817-1834.
32. Pearson, D. and Allen, A. J., *A study of ultrafine porosity in hydrated cements using small angle neutron scattering*. Journal of Material Science, 1985. **20**: p. 303-315.
33. Guinier, A. and Fournet, G., *Small angle scattering of X rays*. 1955, John Wiley & son eds.
34. Debye, P., Anderson, H. R., and Brumberger, H., J Appl Phys, 1957. **28**: p. 679.
35. Porod, G., *Small angle X rays scattering*, Brumberger, H., Editor. 1965.
36. Ciccariello, S., Cocco, G., Beneditti, A., and Enzo, S., Phys Rev B, 1981. **23**: p. 6474-6485.
37. Maggion, R., *Etude de l'évolution microstructurale de pâtes de silicates tricalciques hydratés*. 1992, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
38. Christensen, B. J., Coverdale, R. T., Olson, R. A., Ford, S. J., Garboczi, E. J., Jennings, H. M., and Mason, T. O., *Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-based Materials: Measurement, Interpretation, and Application*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(11): p. 2789-2802.
39. Boumiz, A., *Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciments et mortiers à très jeune âge*. 1995, Thèse de doctorat de l'Université Paris 7: France. p. 212.
40. Boumiz, A., Vernet, C., and Tenoudji, F. C., *Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages - Evolution with time and degree of hydration*. Advanced Cement Based Materials, 1996. **3**(3): p. 94-106.
41. Morin, V., *Etude de la transition de solidification de matériaux par méthodes ultrasonores*. 1999, Thèse de doctorat de l'Université Paris 7.
42. Feylessoufi, A., Cohen Tenoudji, F., Morin, V., and Richard, P., *Early ages shrinkage mechanisms of ultra-high-performance cement-based materials*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 1573-1579.
43. Morin, V., Tenoudji, F. C., Feylessoufi, A., and Richard, P., *Superlasticizer effects on settings and structuration mechanisms of ultrahigh-performance concrete*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 63-71.

44. Morin, V., Tenoudji, F. C., Feylessoufi, A., and Richard, P., *Evolution of the capillary network in a reactive powder concrete during hydration process*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**: p. 1907-1914.
45. Plassais, A., *Nanoporosité, Texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments*. 2003, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6: France. p. 149.
46. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., *Theory of elasticity*. Course of theoretical physics 1959: Pergamon Press.
47. Bhattacharja, S., D'Orazio, F., Tarczon, J. C., and Halperin, W. P., *Internal structure of porous silica: A model system for characterization by Nuclear Magnetic Resonance*. J Am Ceram Soc, 1989. **72**(11): p. 2126-2130.
48. D'Orazio, F., Bhattacharja, S., Halperin, W. P., Eguchi, K., and Mizusaki, T., *Molecular diffusion and nuclear magnetic resonance relaxation of water in unsaturated silica glass*. Phys Rev B, 1990. **42**(16): p. 9810-9818.
49. Halperin, W. P., Bhattacharja, S., and D'Orazio, F., *Relaxation and Dynamical properties of water in partially filled porous materials using NMR techniques*. Mag Res Imaging, 1991. **9**: p. 733-737.
50. Korb, J. P., *Structure et Dynamique d'une couche de liquide au voisinage d'une surface solide de milieux nanoporeux*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1998. **53**(4): p. 495-500.
51. Godefroy, S., *Etudes RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide: des matériaux poreux calibrés aux roches pétrolifères*. 2001, Thèse de doctorat de l'Ecole polytechnique: France. p. 177.
52. Godefroy, S., Korb, J. P., Fleury, M., and Bryant, R. G., *New ways of probing surface nuclear relaxation and microdynamics of water and oil in porous media*. Magn Reson Imaging, 2001. **19**(3-4): p. 517-9.
53. Godefroy, S., Korb, J. P., Fleury, M., and Bryant, R. G., *Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media*. Phys Rev E 2001. **64**: p. 021605.
54. Korb, J. P., *Surface dynamics of liquids in porous media*. Magn Reson Imaging, 2001. **19**(3-4): p. 363-8.
55. Korb, J. P., Delville, A., Xu, S., and Jonas, J., *Nuclear relaxation of liquids in confinements*. Magn Reson Imaging, 1994. **12**(2): p. 179-81.
56. Sapoval, B., Russ, S., Petit, D., and Korb, J. P., *Fractal geometry impact on nuclear relaxation in irregular pores*. Magn Reson Imaging, 1996. **14**(7-8): p. 863-7.
57. Korb, J. P., Whaley-Hodges, M., and Bryant, R. G., *Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: Theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements*. Phys Rev E, 1997. **56**(2): p. 1934-1945.

58. Valckenborg, R. M. E., *NMR on technological porous materials*. 2001, Eindhoven university of technology. p. 123.
59. Rijniers, L. A., Magusin, P. C., Huinink, H. P., Pel, L., and Kopinga, K., *Sodium NMR relaxation in porous materials*. J Magn Reson, 2004. **167**(1): p. 25-30.
60. Halperin, W. P., Jehng, J.-Y., and Song, Y.-Q., *Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste*. 1994. **12**: p. 169-173.
61. Pel, L., *Moisture transport in porous building materials*. 1995, Eindhoven University of Technology. p. 127.
62. Jehng, J.-Y., Sprague, D. T., and Halperin, W. P., *Pore structure of hydrating cement paste by magnetic relaxation analysis and freezing*. Magnetic Resonance Imaging, 1996. **14**: p. 785-791.
63. Gran, H. C., *Investigations of water in the pore structure of hydrated cement paste by NMR*. 1997, University of Oslo. p. 60.
64. Korb, J.-P., Petit, D., Philippot, S., Zanni, H., Martet, V., and Cheyrezy, M., *Nuclear relaxation of water confined in reactive powder concrete*. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials 1998, Berlin: Springer.
65. Philippot, S., Korb, J. P., Petit, D., and Zanni, H., *Analysis of microporosity and setting of reactive powder concrete by proton nuclear relaxation*. Magn Reson Imaging, 1998. **16**(5-6): p. 515-9.
66. Bohris, A. J., Goerke, U., McDonald, P. J., Mulheron, M., Newling, B., and Le Page, B., *A broad line NMR and MRI study of water and water transport in portland cement pastes*. Magnetic Resonance Imaging, 1998. **16**: p. 455-461.
67. Greener, J., Peemoeller, H., Choi, C., Holly, R., Reardon, E. J., Hansson, C. M., and Pintar, M. M., *Monitoring of hydration of white cement paste with proton NMR spin-spin relaxation*. J Am Ceram Soc, 2000. **83**: p. 623-627.
68. Apih, T., Lahajnar, G., Sepe, A., Blinc, R., Milia, F., Cvelbar, R., Emri, I., Gusev, B. V., and Titova, L. A., *Proton spin-lattice relaxation study of the hydration of self-stressed expansive cement*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 263-269.
69. Barberon, F., Korb, J. P., Petit, D., Morin, V., and Bermejo, E., *What is the surface specific area of porous cement-based material? A nuclear magnetic relaxation dispersion approach*. Magn Reson Imaging, 2003. **21**(3-4): p. 355-7.
70. Plassais, A., Pomies, M. P., Lequeux, N., Boch, P., Korb, J. P., Petit, D., and Barberon, F., *Micropore size analysis by NMR in hydrated cement*. Magn Reson Imaging, 2003. **21**(3-4): p. 369-71.
71. Nestle, N., *NMR relaxometry study of cement hydration in the presence of different oxidic fine fraction materials*. Solid State Nucl Magn Reson, 2004. **25**(1-3): p. 80-3.

-
72. Plassais, A., Pomies, M. P., Lequeux, N., Korb, J. P., Petit, D., Barberon, F., and Bresson, B., *Microstructure evolution of hydrated cement pastes*. Phys Rev E 2005. **72**: p. 041401.
73. Korb, J. P. and Bryant, R. G., *The physical basis for the magnetic field dependence of proton spin-lattice relaxation rates in proteins*. Journal of chemical physics, 2001. **115**: p. 10964-10974.
74. McDonald, P. J., Korb, J. P., Mitchell, J., and Monteilhet, L., *Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: a two-dimensional NMR relaxation study*. Phys Rev E, 2005. **72**(1): p. 011409.
75. Mitra, P. P. and Sen, P. N., *Effects of microgeometry and surface relaxation on NMR pulsed-field-gradient experiments*. Phys Rev B, 1992. **45**: p. 143-156.
76. Mair, R. W., Wong, G. P., Hoffman, D., Hurlimann, M. D., Patz, S., Schwartz, L. M., and Walsworth, R. L., *Probing porous media with gas diffusion NMR*. Phys Rev Lett, 1999. **83**(16): p. 3324-3327.
77. Barrie, P. J., *Characterization of porous media using NMR methods*. Annual reports on NMR spectroscopy, 2000. **41**.
78. Nestle, N., Galvosas, P., Geier, O., Dakkouri, M., Zimmermann, C., and Karger, J., *NMR studies of water diffusion and relaxation in hydrating slag-based construction materials*. Magn Reson Imaging, 2001. **19**(3-4): p. 547-8.
79. Seland, J. G., Sorland, G. H., Anthonsen, H. W., and Krane, J., *Combining PFG and CPMG NMR Measurements for Separate Characterization of Oil and Water Simultaneously Present in a Heterogeneous System*. Applied Magnetic Resonance, 2003. **24**: p. 41-54
80. Jackson, W. and McKenna, G. B., *The melting behavior of organic materials confined in porous solids*. Journal of Chemical Physics, 1990. **93**: p. 9002-9011.
81. Ishikiriya, K., Todoki, M., and Motomura, K., *Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry*. J Coll Int Science, 1995. **171**: p. 92-102.
82. Valckenborg, R., Pel, L., and Kopinga, K., *Cryoporometry and relaxation of water in porous materials*. in *The 15th European Experimental NMR Conference*. 2000. Leipzig, Germany
83. Valckenborg, R., Pel, L., Hazrati, K., Kopinga, K., and Marchand, J., *Pore water distribution in mortar during drying as determined by NMR* Materials and Structures, 2001. **34**: p. 599-604.
84. Valckenborg, R., Pel, L., and Kopinga, K., *Cryoporometry and relaxometry of water in silica-gels*. Magn Reson Imaging, 2001. **19**(3-4): p. 489-91.
85. Mitchell, J., Stark, S. C., and Strange, J. H., *Probing surface interactions by combining NMR cryoporometry and NMR relaxometry*. J Phys D:Appl Phys, 2005. **38**: p. 1950-1958.

86. Porteneuve, C., *Caractérisation de bétons par résonance magnétique nucléaire: Application à l'étude de l'altération par l'eau*. 2001, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6: France. p. 193.
87. Porteneuve, C., Korb, J. P., Petit, D., and Zanni, H., *Investigation of the microporosity of high performance concrete by proton nuclear relaxation*. Magn Reson Imaging, 2001. **19**(3-4): p. 551-4.
88. Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., and Skibsted, J., *A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*. Cement and Concrete Research 2006. **36**: p. 3 – 17.
89. Bloch, F., *Nuclear Induction*. Physical Review, 1946. **70**: p. 7-8.
90. Brownstein, K. R. and Tarr, C. E., *Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion*. J Magn Reson, 1977. **26**: p. 17-24.
91. Kleinberg, R. L. and Horsfiel, M. A., *Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock*. J Magn Reson, 1990. **88**: p. 9-19.
92. Wilkinson, D. J., Johnson, D. L., and Schwartz, L. M., *Nuclear magnetic relaxation in porous media*. Phys Rev B, 1991. **44**(10): p. 4960-4973.
93. Kleinberg, R. L., *Pore size distribution, pore coupling and transverse relaxation spectra of porous rocks*. Mag Res Imaging, 1994. **12**(2): p. 271-274.
94. Kleinberg, R. L., Kenyon, W. E., and Mitra, P. P., *Mechanism of NMR relaxation of fluids in Rock*. Journal of magnetic resonance, 1994. **108**: p. 206-214.
95. Fripiat, J. J., Letellier, M., and Levitz, P., *Interaction of water with clay surfaces*. Phil Trans R Soc Lond A, 1984. **311**: p. 287-299.
96. Kenyon, W. E., Day, P. I., Straley, C., and Willemsen, J. F., SPE Paper 15643, 1, 1986.
97. Jerosch-Herold, M. and Thomann, H., SPE Paper 22861, 1, 1991.
98. Peyron, M., Pierens, G. K., Lucas, A. J., Hall, L. D., and C., S. R., *The modified Stretched-Exponential Model for Characterization of NMR Relaxation in Porous Media*. Journal of magnetic resonance, 1995. **118**(A).
99. Nestle, N., *A simple semiempiric model for NMR relaxometry data of hydrating cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**: p. 447-454.
100. Lavoisier, A., *Mémoire Math Phys*, 1768. **5**: p. 341.
101. Le Chatelier, H., *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Comptes rendus académie des sciences de Paris, 1883. **96**(11): p. 715.
102. Ridge, M. J. and Beretka, J., *Calcium Sulphate Hemihydrate and Its Hydration*. Rev Pure and Appl Chem, 1969. **19**: p. 17-44.
103. Neville, *Journal of Physical Chemistry*, 1926. **30**: p. 1037.

104. Budnikoff, P. P., *Kolloid Z*, 1927. **42**: p. 148.
105. Fischer, H. C., *ASTM Bull*, 1953. **43**: p. 192.
106. Hansen, W. C., *Setting and hardening of gypsum plaster*. Materials Research and Standards, 1963. **3**(5): p. 359-363.
107. Emley, W. E., *Instruments for Measuring Plasticity*. Transactions, American Ceramic Society, 1917. **19**: p. 523-533.
108. Chassevent, L., *Recherches sur le sulfate de chaux*. 1926, Paris: Masson. 122.
109. Sattler, H., *The importance of porosity for the properties of hardened gypsum plaster products*. ZKG International, 1997. **1**: p. 54-62.
110. Sattler, H. and Bruckner, H.-P., *Changes in volume and density during the hydration of gypsum binders as a function of the quantity of water available*. ZKG International, 2001. **54**.
111. Triollier, M., *Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté*. 1979, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble.
112. Triollier, M. and Guillot, G., *Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté*. Cement and Concrete Research, 1976. **6**(2): p. 507-514.
113. Taplin, J. H., *Hydration kinetics of calcium sulfate hemihydrate*. Nature, 1965. **205**: p. 864-866.
114. Murat, M. and Foucault, M. *Sulfates de calcium et matériaux dérivés*. in *Colloques Internationaux de la RILEM*. 1977. Saint Rémy les chevreuses, France.
115. Pilbrow, J. R., *Transition in electron paramagnetic resonance*. 1990: Oxford Science Publication.
116. Putnis, A., *Introduction to mineral sciences*. 1992, Cambridge University Press. p. 88-92.
117. Lopez, V. B., *Closed form solutions in EPR computer simulations*. Molecular Phys Reports, 1999. **26**(25).
118. Pel, L., Hazrati, K., Kopinga, K., and Marchand, J., *Water absorption in mortar determined by NMR*. Magn Reson Imaging, 1998. **16**(5-6): p. 525-8.
119. Pel, L., Kopinga, K., and Brocken, H., *Determination of moisture profiles in porous building materials by NMR*. Magn Reson Imaging, 1996. **14**(7-8): p. 931-2.
120. Petkovic, J., *Moisture and ion transport in layered porous building materials: a nuclear magnetic resonance study*. 2005, Eindhoven university of technology. p. 103.
121. Hansen, T. C., *Physical structure of hardened cement paste. A classical approach*. Materials and Structures, 1986. **19**: p. 423-436.

122. Jaffel, H., Korb, J. P., Ndobbo-Epoy, J. P., Guicquero, J. P., and Morin, V., *Multi-scale Approach Continuously Relating the Microstructure and the Macroscopic Mechanical Properties of Plaster Pastes during Their Settings*. J Phys Chem B, 2006. **110**(37): p. 18401-18407.
123. Weiser, H. B. and Moreland, F. B., Journal of Physical Chemistry, 1932. **36**: p. 1.
124. Bayoux, C. and Soumille, J. J., *Action des ajouts utilisés dans l'industrie plâtrière, Rapport interne LAFARGE*. 1986.
125. Jaffel, H., Korb, J. P., Ndobbo-Epoy, J. P., Morin, V., and Guicquero, J. P., *Probing Microstructure Evolution during the Hardening of Gypsum by Proton NMR Relaxometry*. J Phys Chem B, 2006. **110**(14): p. 7385-7391.
126. Abragam, A., *Principles of nuclear magnetism*. 1961: Oxford University Press.
127. Barriac, P., *Gonflement de prise des plâtres*. 1986, Rapport interne Lafarge.
128. Finot, E., Lesniewska, E., Mutin, J. C., and Goudonnet, J. P., *Investigations of surface forces between gypsum microcrystals in air using Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 2000. **16**: p. 4237-4244.
129. Van Damme, H., Pellenc, R., and Delville, A. *La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire*. in *Journée technique de l'industrie cimentière*. 1998. Dijon.
130. Chappuis, J., *A new model for better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials*. Colloids And Surfaces, 1999. **156**: p. 223-241.
131. Hunter, R., *Foundations of Colloid Science*, ed. Press, O. U. 1989, New York.
132. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*, ed. Academic. 1991, New York.
133. Slichter, C. P., *Principles of magnetic resonance*. 1978: Springer.
134. Kleinberg, R. L. *Nuclear Magnetic Resonance*. in *Experimental methods in the physics sciences: Methods of the physics of porous media*. 1999.
135. Godefroy, S., Korb, J. P., Petit, D., and Fleury, M., *NMR Relaxivity and diffusion effects in grain packs*. SCA 9920, Golden Co, 1999.
136. Yanuka, M., *Percolation processes and porous media III : prediction of the capillary hysteresis loop from geometrical and topological information of pore space*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **127**(1): p. 48-58.
137. Brown, R. J. S., *Proton relaxation in crude oils*. Nature, 1961. **4762**: p. 387-388.
138. Straley, C., Rossini, D., Vinegar, H., Tutunjian, P., and Morriss, C. *Core analysis by low field NMR, paper SCA-9404*. in *SCA international symposium proceedings*. 1994.
139. Bloembergen, N., Purcell, E. M., and Pound, R. V., *Relaxation effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. Phys Rev 1948. **73**(7): p. 679-712.

140. Boguszynska, J., Brown, M. C. A., McDonald, P. J., Mitchell, J., Mulheron, M., Tritt-Goc, J., and Verganelakis, D. A., *Magnetic resonance studies of cement based materials in inhomogeneous magnetic fields*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**: p. 2033-2040.
141. Filippov, A. V., Altykis, M. G., Khaliullin, M. I., Rachimov, R. Z., and Lantsov, V. M., *Study of the porous structure of hardened gypsum by pulsed nuclear magnetic resonance*. Journal of material science, 1996. **31**: p. 4396-4374.
142. Filippov, A. V., Khosina, E. V., and Khosin, V. G., *Liquid self-diffusion in pores of hardened gypsum: pulsed field gradient NMR study*. Journal of materials science, 1996. **31**: p. 1809-1814.
143. Filippov, A. V. and Skirda, V. D., *An investigation of the structure of a porous substance by NMR cryodiffusometry*. Colloid Journal, 2000. **62**(6): p. 759-764.
144. Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K., Rijniers, L. A., and Kaasschieter, E. F., *Ion transport in porous media studied by NMR*. Magn Reson Imaging, 2001. **19**(3-4): p. 549-50.
145. Pel, L., Huinink, H., and Kopinga, K., *Salt transport and crystallization in porous building materials*. Magn Reson Imaging, 2003. **21**(3-4): p. 317-20.
146. Petkovic, J., Huinink, H. P., Pel, L., and Kopinga, K., *Diffusion in porous building materials with high internal magnetic field gradients*. J Magn Reson, 2004. **167**(1): p. 97-106.
147. *Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité.*, in *Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM-Durabilité des bétons*. 1998, LMDC.
148. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons (Méthodes d'essai n°58)*, in *Techniques et méthodes des ponts et chaussées*:. 2002, LCPC.

Annexes

Annexes

A.Principes élémentaires de la RMN

Le but d'une expérience de Résonance Magnétique Nucléaire est de détecter les variations d'aimantation des noyaux d'une substance donnée, suite à l'action d'une perturbation électromagnétique. Les formalismes de base de ce phénomène d'évolution, dit de relaxation, ont été proposés pour les liquides simples dès les années 1950 (Bloembergen, Purcell and Pound (BPP) en 1948; Wangness and Bloch en 1953; Bloch en 1956; Solomon en 1956; Redfield en 1957; Abragam en 1961) [89, 126, 133].

1. Notions de base

a) Action du champ magnétique permanent

Il s'agit d'un champ magnétique statique (créé par un aimant) et dirigé suivant l'axe (Oz). Placés dans ce champ magnétique, les noyaux atomiques qui ont une aimantation nucléaire élémentaire μ (spins nucléaires) s'orientent par rapport à l'axe du champ \vec{B}_0 et précessent autour de celui-ci à une vitesse angulaire ω_0 . On dit qu'ils sont en état de résonance. A ce stade, la résultante globale des aimantations élémentaires de l'ensemble des noyaux en résonance \vec{M}_0 , est dans la direction de \vec{B}_0 (Figure 1). L'intensité du champ et la fréquence de résonance correspondante à un noyau donné, obéissent à la condition de résonance suivante : $\omega_0 = 2\pi \cdot f_0 = \gamma_i \cdot B_0$; γ_i est une constante caractéristique de chaque noyau, appelée rapport gyromagnétique (voir Tableau 1).

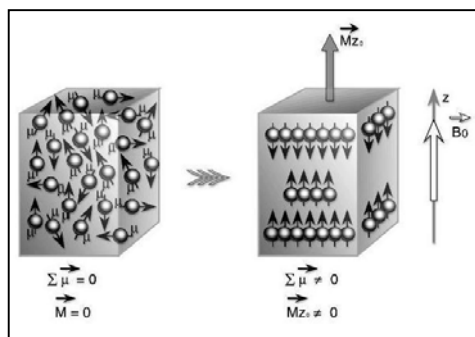


Figure 1 Action du champ magnétique permanent \vec{B}_0 .

Noyau	Spin	Abondance naturelle	γ (MHz/T)
^1H	1/2	99.985	42.58
^{29}Si	1/2	4.7	-8.46
^{23}Na	3/2	100	11.27
^{27}Al	5/2	100	11.10
^{19}F	1/2	100	40.08

Tableau 1 Abondance naturelle et rapports gyromagnétiques de quelques spins nucléaires.

Ainsi, un noyau d'hydrogène placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 de 0.55 Tesla aura une fréquence de résonance f_0 de 23 MHz et un noyau de sodium aura une fréquence de résonance f_0 de 6.2 MHz.

b) Action de la bobine radiofréquence

L'application d'un courant sinusoïdal à la fréquence de résonance de l'hydrogène dans une bobine d'axe perpendiculaire à \vec{B}_0 crée un champ magnétique \vec{B}_1 alternatif, qui perturbe l'aimantation résultante \vec{M}_0 (tout se passe comme si \vec{M}_0 tournait autour de \vec{B}_1 dans un plan perpendiculaire à celui-ci avec $\omega_1 = \gamma_H \cdot B_1$).

Suite à cette excitation radiofréquence (Figure 2.a) (supposant par exemple qu'on ait fait un basculement de 90°), l'aimantation résultante n'est plus dans la direction du champ \vec{B}_0 mais perpendiculaire à celui-ci. Une composante transversale (i.e. dans le plan (x,y)), qui n'existait pas auparavant, apparaît alors. A l'arrêt de cette excitation, l'aimantation revient à sa position d'équilibre en décrivant un mouvement de précession libre. Ce mouvement induit dans la bobine radiofréquence, qui travaille maintenant en réception, un signal sinusoïdal amorti à la fréquence ω_0 : c'est le signal RMN (Figure 2.b).

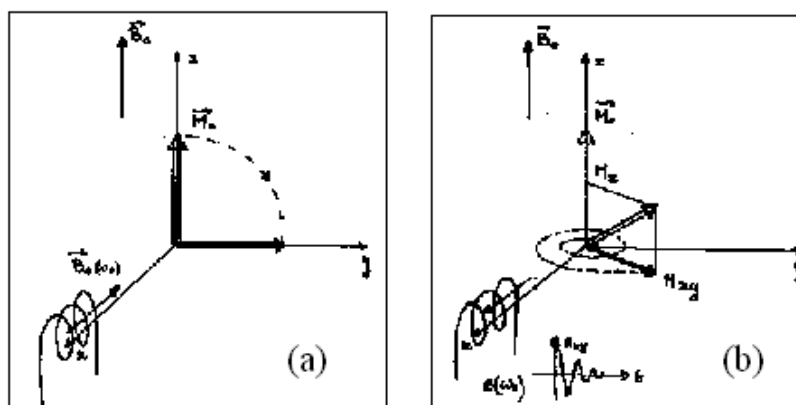


Figure 2 Action de la bobine radiofréquence. (a) mode émission, (b) mode réception.

2. Séquences standards de mesure

Généralement, le signal de résonance magnétique nucléaire d'un système de spins est mesuré dans le plan transverse au champ magnétique externe B_0 (dirigé selon (Oz)). Ceci est rendu possible par l'application d'impulsions radiofréquence permettant de faire basculer l'aimantation dans le plan transverse (xy).

a) La séquence de Free Induction Decay (FID)

C'est la séquence de base de la technique de résonance magnétique nucléaire. Il s'agit du signal que l'on mesure après une impulsion d'angle 90° . Si on laisse le système de spins retourner naturellement à son état d'équilibre initial, on peut observer un signal que l'on nomme la FID pour Free Induction Decay. Il s'agit d'un signal sinusoïdal décrit par trois paramètres : son amplitude initiale (M_0), sa fréquence ω_0 et sa constante d'amortissement (T_2^*) (Figure 3). Le spectre de RMN peut être donné alors par simple transformée de Fourier de ce signal.

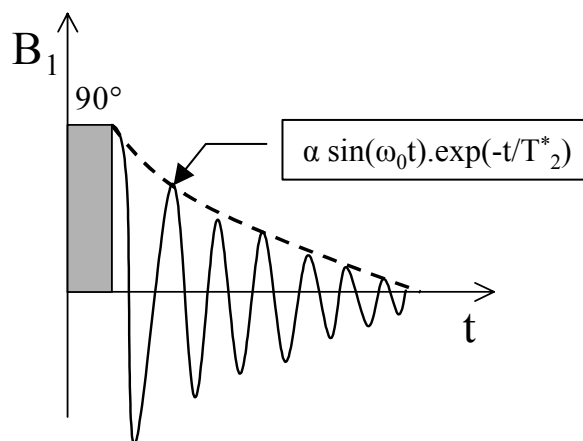


Figure 3 Impulsion de 90° de champ radiofréquence B_1 , permettant la mesure d'un signal FID. Le signal exponentiel représente le cas lorsque l'on se place à la résonance.

b) La séquence d'inversion / récupération

Cette séquence permet de suivre l'évolution de l'aimantation totale selon la direction du champ magnétique externe B_0 . C'est une mesure qui consiste à réaliser d'abord une impulsion d'angle 180° permettant d'inverser l'aimantation selon $-B_0$, puis de laisser relaxer le système de spins pendant un délai τ de façon longitudinale, et ensuite d'appliquer une impulsion d'angle 90° , permettant la mesure du signal FID dans le plan transverse (Figure 4.a).

A l'équilibre $M_z = M_0$

Après le basculement $M_z = -M_0$

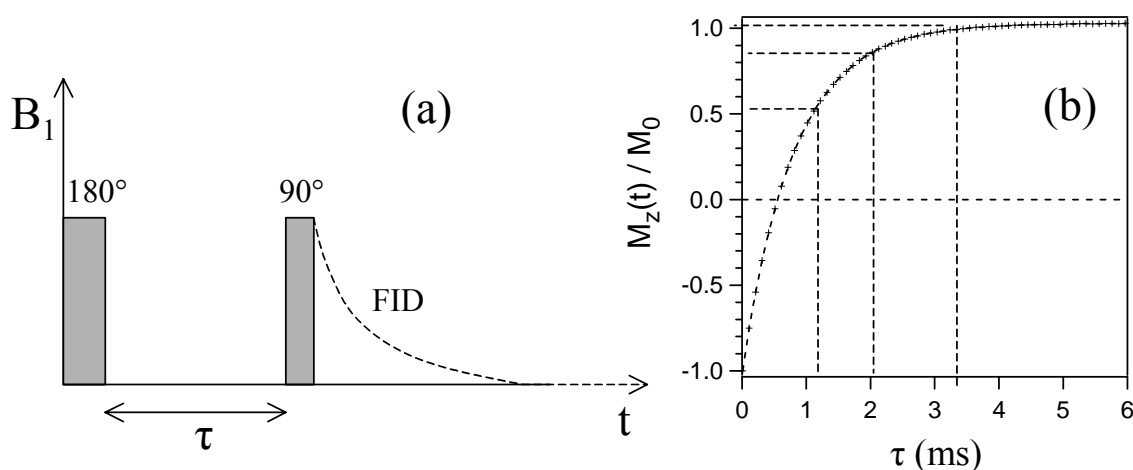


Figure 4.a) Séquence de champ radiofréquence d'inversion-récupération. 4.b) Evolution de l'aimantation longitudinale en fonction de l'écart τ entre les impulsions (180° - 90°).

La courbe totale de récupération de l'aimantation longitudinale est obtenue en enregistrant l'évolution de l'aimantation initiale du signal FID, en faisant varier l'écart τ entre les 2 impulsions pendant un certain nombre de répétitions successives (Figure 4.b). Pour ne pas saturer le système de spins, un délai d'attente d'un minimum de $5T_1$ doit être respecté entre l'application des séquences à τ variable.

c) La séquence d'échos de spin (CPMG)

Cette séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) est la plus utilisée en RMN. Elle consiste à suivre l'évolution de l'aimantation totale dans le plan transversal (xOy). Ainsi, la mesure se fait directement par la bobine radiofréquence située dans le même plan. Si le champ B_0 était parfaitement homogène et si l'échantillon placé dans ce champ n'induisait aucune inhomogénéité, la courbe de décroissance de la composante transversale permettrait d'avoir accès directement au temps de relaxation T_2 . En réalité, le champ B_0 n'est jamais parfaitement homogène, l'échantillon lui-même peut être responsable d'inhomogénéités et la désynchronisation des aimantations transversales élémentaires s'effectue plus vite que le T_2 théorique.

La technique d'échos de spin permet de s'affranchir de ces inhomogénéités. Elle consiste à appliquer une première impulsion d'angle 90° permettant d'amener l'aimantation longitudinale selon le plan transversal. Le système de spins subit ensuite une impulsion d'angle 180° autour de l'axe (Oz) dans le but de créer une re-focalisation des spins. Ainsi, après un temps d'attente τ tous les spins se trouvent focalisés et on capte un signal appelé « écho de spins ». L'évolution totale des sommets des échos de spins obtenus après une série d'impulsion d'angle 180° , permet alors de suivre l'évolution la décroissance de l'aimantation transverse (Figure 5.a et 5.b).

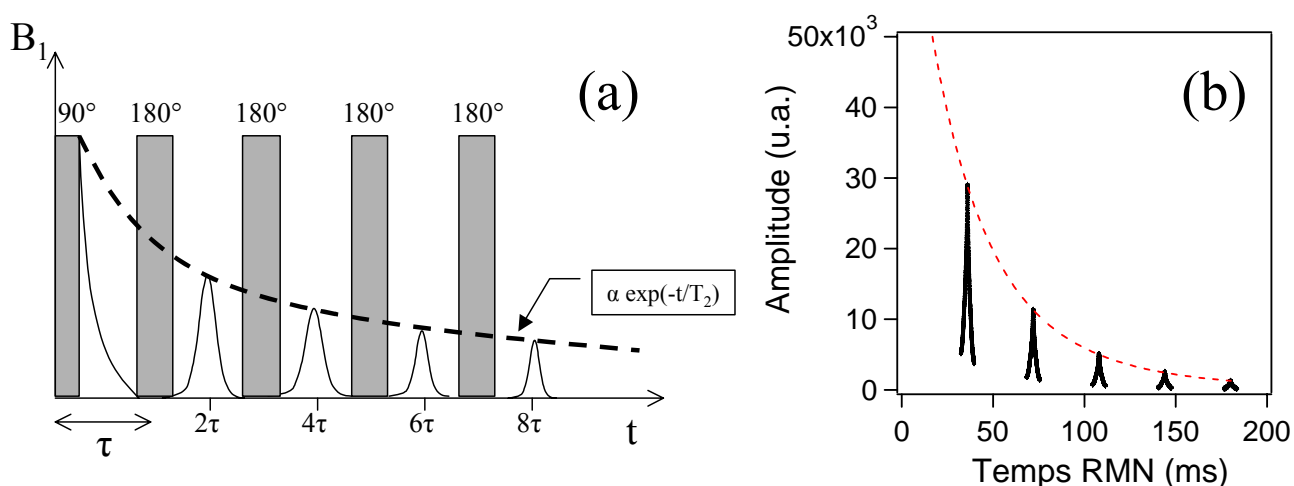


Figure 5.a) Séquence CPMG permettant de mesurer de la décroissance de l'aimantation transverse $M_{xy}(t)$. 5.b) Observation des échos de spins dans une séquence CPMG dans le cas d'une eau confinée dans la porosité d'un échantillon de plâtre pris ($e/p=0.6$).

B. Publications scientifiques parues

Article I

Hamouda Jaffel, Jean-Pierre Korb, Jean-Philippe Ndobbo-Epoy, Vincent Morin, Jean Pierre Guicquéro, *Probing Microstructure Evolution during the Hardening of Gypsum by Proton NMR Relaxometry*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(14): p. 7385-7391.

Article II

Hamouda Jaffel, Jean-Pierre Korb, Jean-Philippe Ndobbo-Epoy, Jean Pierre Guicquéro, Vincent Morin, *Multi-scale approach relating continuously the microstructure and the macroscopic mechanical properties of plaster pastes during their settings*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(37): p. 18401-18407.

Probing Microstructure Evolution during the Hardening of Gypsum by Proton NMR Relaxometry

Hamouda Jaffel,^{*,‡} Jean-Pierre Korb,^{*,†} Jean-Philippe Ndobu-Epoy,[‡] Vincent Morin,[‡] and Jean-Pierre Guicquero[‡]

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR 7643 du CNRS, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France, and Lafarge, Centre de Recherche, 38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex, France

Received: October 21, 2005; In Final Form: February 2, 2006

We report a comprehensive proton NMR relaxation study of the water confined in the evolving porous structure of hardened gypsum prepared with different water-to-plaster ratios (w/p) and increasing additions of crushed gypsum. This study gives some new information on the microstructure, the water distribution, and the hydration kinetics without any drying or perturbing preparation. The bi-exponential transverse magnetization decay reveals the existence of two water populations in slow exchange. However, the different behaviors of these populations during saturation and desaturation experiments show evidence of a fast exchange of each population with the surface. Two modes of organization of the microstructure of this material are identified through an original model of exchange as a function of the water-to-plaster ratio ($0.4 \leq w/p \leq 0.6$ and $0.7 \leq w/p \leq 1$). A clear gap is shown in the exchange rate value above $w/p = 0.6$ that could be representative of a percolation threshold. Both the method and the theory presented can be applied more widely to other porous media with reactive surface areas.

I. Introduction

How does the microstructure of a reactive porous medium appear and evolve during the hydration and setting, and how is it possible to follow these processes by nondestructive techniques? Here, we propose to answer this question in the case of gypsum, a material of general interest in civil engineering. Basically, there are two main objectives in the research on gypsum: (i) to improve the knowledge of the main steps of hydration of plaster to give key parameters for the mixing efficiency of this material; (ii) to improve the mechanical properties by a better knowledge of the microstructure (specific surface area, pore size distribution and connectivity) in this disordered solid system.

It is well known that proton NMR spectroscopy evidences the proton chemical species within the gypsum crystal.¹ It is also well known that proton NMR relaxometry of mixing water is well adapted to probe continuously the evolution of cement paste without perturbing the system.^{2–7} With NMR techniques, no drying is necessary that could produce nanostructure modifications, by nonwetting fluid intrusion (nitrogen adsorption or mercury intrusion porosimetry). However, to our knowledge, there is no comprehensive proton NMR relaxometry study allowing a direct nonperturbative characterization of the evolving microstructure of this building material.

Here, we propose such a proton relaxometry at low magnetic fields during the setting of plaster. First, we studied the NMR transverse relaxation of water confined in the porous media of hardened gypsum prepared with several water-to-plaster ratios (w/p) between 0.4 and 1 and with an increasing addition of

crushed gypsum. Second, we used the water fraction values obtained by a bi-exponential fit of the measured transverse relaxation decay, to follow the hydration kinetics and to provide some details of the evolving porous structure during the setting of plaster pastes prepared with several formulation parameters. We show that there are two evolution modes of organization of the microstructure in the range ($0.4 \leq w/p \leq 0.6$) and ($0.7 \leq w/p \leq 1$) in agreement with pulsed field gradient experiments.^{8–10} Then, we developed saturation (*water re-impregnation*) and desaturation (*drying*) experiments in order to obtain some information about water dynamics in pores of hardened gypsum. Finally, we proposed a detailed original model explaining the slow exchange mode that can exist between water populations saturating the material. The typical variation observed for the rate of exchange with the water-to-plaster ratio confirms the presence of two evolution modes of organization in the materials. We believe that our experimental method (proton NMR relaxometry at low magnetic field) is fast and robust enough to follow the progressive setting of the reactive interface of other building materials or, more generally, to follow that of any porous medium without any dehydration.

II. Materials and Methods

Calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), usually called plaster, comes from the dehydration of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), usually called gypsum. There are two varieties of plaster, α and β , produced by wet or dry methods, respectively.

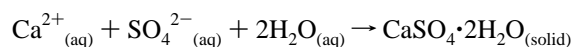
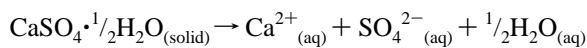
The hydration of plaster can be described in the following way.^{11,12} In the first step, the dissolution of hemihydrate leads to calcium and sulfate ions. The crystallization of gypsum starts as soon as oversaturation is reached. Then, two chemical

* Corresponding author. E-mail address: jean-pierre.korb@polytechnique.fr.

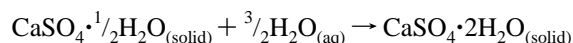
[†] Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

[‡] Lafarge, Centre de Recherche.

reactions occur simultaneously:



These two equations thus give the following:



We used a commercial β -plaster (Meriel quarry, Lafarge Plaster, France) with a purity of 96 wt %. According to these reactions, the stoichiometric water-to-plaster weight ratio is 0.186. The ratio generally used in gypsum industry lies between 0.4 and 1, i.e. much higher than 0.186. Such an excess of water enables the development of porosity. The hardening of a plaster paste leads to a permeable porous structure, made of entangled needle-shape gypsum crystals.

The samples were prepared by manual mixing of plaster powder and distilled water, at well-defined water-to-plaster weight ratios (w/p) from 0.4 to 1. In some experiments, some crushed gypsum was added to change the hydration kinetics and the microstructure configuration. The plaster paste was weighted and introduced into a sealed NMR tube, to avoid evaporation during the experiment. The time acquisition was started at the beginning of the mixing of plaster and water. The NMR acquisition was started a few minutes later. The temperature regulation of the NMR apparatus was set to 25 °C.

^1H (NMR) relaxometry experiments were performed using a low field spectrometer Maran-Ultra (0.55 T) from Oxford Instruments Molecular Biotoools (England), operating at the proton Larmor frequency of 23 MHz. The transverse relaxation decays were measured by the well-known Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) sequence, used to avoid the phase shifts due to local inhomogeneities of the magnetic field.¹³ This CPMG sequence was performed during the whole hydration process of plaster in order to study the kinetics of the hydration reaction. The inter-echo delay was 800 μs , and the duration of a whole sequence was about 0.8 s. For the kinetics study, each sequence has been accumulated four times and was repeated every minute during 1 h. For the studies on hardened gypsum, the NMR sequences have been realized after a time scale of 1 or 2 h that is much larger than the setting time (about 30 min). With this spectrometer, the solid protons within the gypsum crystals and those belonging to chemically bound water cannot be detected, since their relaxation times are far too short.^{2,4,6} Consequently, their relaxation components could not contribute to the echo signals in our experiments. Thus, the total intensities of the NMR signals were proportional to the amount of mobile water molecules.

Complementary standard experiments were performed to characterize the porous structure of hardened gypsum. Before the experiments, the samples were dried at 45 °C overnight. Nitrogen adsorption was used on a Beckman Coulter SA3100 to measure the Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area.¹⁴ We measured the porosity of these samples by mercury intrusion with a Micromeritics Auto poreIII. We used field effect scanning electron microscopy (SEM) JEOL 5800LV under high vacuum and metallization to obtain images of our samples.

III. Results and Discussion

A. Relaxation of Water in Hardened Gypsum. The first result is the relaxation curve obtained by the CPMG sequence

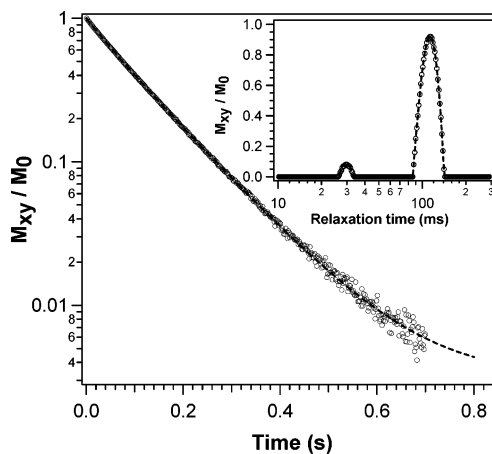


Figure 1. NMR transverse relaxation decay (CPMG sequence) from the water confined in the porous medium of hardened gypsum, (water-to-plaster ratio (w/p) of 0.8). The dashed line represents a fit with a double-exponential function, indicating that there are two proton populations. There is a good correlation with the results of the inverse Laplace transform of the relaxation decay (inset), showing two protons populations.

and presented in Figure 1. This figure shows a typical normalized transverse proton magnetization decay $M_{xy}(t)/M_0$ (over two decades) of water filled hardened gypsum obtained after 2 h of hydration ($w/p = 0.8$). We repeated the experiment varying the echo time spacings ($= 2\tau$ where τ is the 90–180° pulse gap in the CPMG sequence) between 0.4 and 4 ms and noticed no modification in the transverse relaxation data that can reveal some gradient field inhomogeneity effects. This proves that, at this low frequency (23 MHz), there is no inhomogeneity of susceptibility.¹ The dashed line represents the best least-squares fit obtained with a bi-exponential decay function $F(t)$ with an offset correction.

$$F(t) = a \exp(-R_{2,\text{slow}}t) + b \exp(-R_{2,\text{fast}}t) + c \quad (1)$$

where t is the time and $R_{2,\text{fast}}$ and $R_{2,\text{slow}}$ are the corresponding transverse rate constants associated with the two magnetization fractions (or proton populations) a and b ($a + b \approx 1$). The offset c was used to take into account the very small asymptotic normalized magnetization typically about 10^{-3} (signal-to-noise ratio about 500). For all the fits, the data were restricted to values such that $F(t) = M_{xy}(t)/M_0 \geq 0.01$. We have displayed in the inset of Figure 1 the inverse Laplace transform of the normalized magnetization decay performed with the WinDXP software (Oxford Instruments) that confirms the existence of these two proton populations. We tried to fit the signal with a sum of 3 or 4 exponentials and checked that their contributions were much lower than a few percent of the total signal. The same observation was made for all the magnetization decays presented in this paper. Consequently, we have assumed that all these magnetization decays were accurately fitted by two-exponential functions.

From a physical point of view, we obtain two kinds of information. (i) The transverse relaxation rate constants (R_2) can be associated with the dynamics of mobile water molecules.¹ (ii) The magnetization fraction provides a quantitative measurement of water in both populations. In Figure 1 where $w/p = 0.8$, the first component has the higher proton population ($a \sim 90\%$) and the smaller relaxation rate $R_{2,\text{slow}} = 8.3 \text{ s}^{-1}$ ($T_{2,\text{long}} = 1/R_{2,\text{slow}} = 121 \text{ ms}$). The second component has the lower proton population ($b \sim 10\%$) and the larger relaxation rate $R_{2,\text{fast}} = 20.3 \text{ s}^{-1}$ ($T_{2,\text{short}} = 1/R_{2,\text{fast}} = 49 \text{ ms}$). On the other hand, the

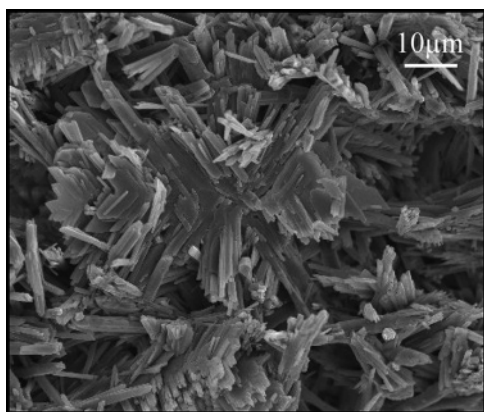


Figure 2. SEM photomicrograph showing a typical view of the microstructure of hardened gypsum, prepared with a water-to-plaster ratio of 0.8. The length scale bar is 10 μm .

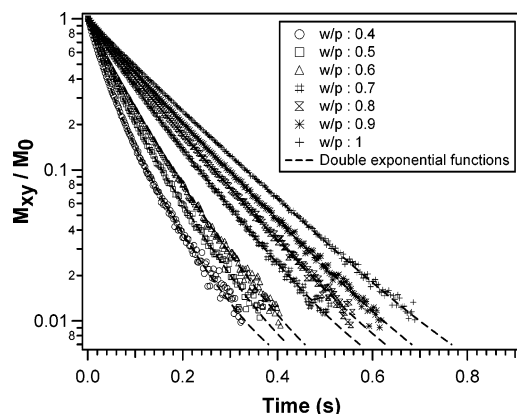


Figure 3. Transverse relaxation decays (measured by the CPMG sequence) of water confined in the porous medium of hardened gypsum, prepared with different water-to-plaster ratios (1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, and 0.4), plotted as a function of time. The dashed lines are sums of two exponential functions, fitting the experimental signals with a good accuracy.

TABLE 1: Results of the Double-Exponential Functions Fitting the Transverse Relaxation Decays of Figure 3, with Various Water-to-Plaster Ratios^a

w/p	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
a	0.93	0.91	0.87	0.82	0.66	0.55	0.41
$R_{2,\text{slow}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	6.8	7.5	8.3	9.1	10.9	11.4	12.5
b	0.07	0.09	0.13	0.18	0.34	0.45	0.59
$R_{2,\text{fast}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	19.7	20.5	20.3	21.8	24.0	26.7	33.2

^a The terms a and b are the volume fractions of the proton populations, much higher than the offset constant $c \approx 10^{-3}$.

hardening of plaster paste leads to a permeable porous structure, made of entangled needle-shape gypsum crystals, observed in Figure 2. In regards to the spatial localization of these two water populations, a hypothesis might be that the first population (associated with the longer T_2) extends uniformly in space while the second water population (with the shorter T_2) is more confined and isolated in some clusters of gypsum needles. We aim, in the following, at addressing this hypothesis.

To understand the origin of this distribution of proton populations, we made several proton relaxometry measurements (Figure 3) at different w/p ratios (w/p : 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4). We succeeded in fitting the data of Figure 3 with eq 1 and reported in Table 1 the obtained values of a , b , $R_{2,\text{slow}}$, and $R_{2,\text{fast}}$. We observed that the magnetization decay is all the faster (increase of $R_{2,\text{fast}}$ and $R_{2,\text{slow}}$) as w/p decreases. An inversion

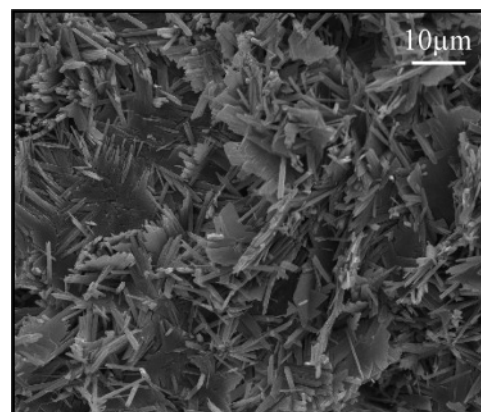


Figure 4. SEM photomicrograph showing a typical view of the microstructure of hardened gypsum, prepared with a water-to-plaster ratio of 0.8 and 0.04 wt % of crushed gypsum. The length scale bar is 10 μm .

TABLE 2: Porosity of the Hardened Gypsum Measured by Mercury Intrusion as a Function of the Water-to-Plaster Ratio w/p

w/p	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
porosity (%)	36	44	51	55	58	60	61

of the values of a and b was observed between $w/p = 0.5$ and 0.4 . We also measured the porosity of these samples of hardened gypsum by mercury intrusion porosimetry (MIP). As seen in Table 2, the higher the w/p ratio, the higher the porosity. Both results (MIP and NMR) are thus consistent: the lower the porosity, the lower the mobility of water and the faster the relaxation.

We noted a clear gap between the magnetization decays corresponding to $0.7 \leq w/p \leq 1$ and those corresponding to $0.4 \leq w/p \leq 0.6$ (Figure 3). We assumed at this stage that this gap was the signature of an important modification in the organization of the porous structure of hardened gypsum. Similar phenomena were observed by Filippov et al.⁸ with NMR pulsed field gradient measurements of self-diffusion of liquids confined in the pores of gypsum and were interpreted in terms of a model with two levels of organization of the porous structure.

In other experiments, we measured the transverse relaxation decays M_{xy}/M_0 of samples having the same water-to-plaster ratio $w/p = 0.8$ but increasing amounts of crushed gypsum (CG, 0 (reference), 0.004, 0.01, 0.5 wt %). This modifier is known for its high acceleration efficiency of the hydration process¹⁵ and its ability to change the shape of the gypsum crystals (Figure 4) and, hence, the total specific surface area. The magnetization decays M_{xy}/M_0 of these samples are displayed in Figure 5. It is clear that these plots exhibit a non-monoexponential behavior, indicating at least double-exponential components. The results of double-exponential fits are reported in Table 3. An inversion of the water populations when increasing the amount of crushed gypsum (from 0.1% CG) is observed, similar to the previous experiments with various w/p values. The magnetization decays presented in Figure 5 and the values of Table 3 clearly illustrate the effects of the crushed gypsum on the spatial distribution of water: the higher the amount of crushed gypsum, the higher the relaxation rate, thus the lower the mobility of water. We also measured the specific surface area of these samples by nitrogen adsorption (Table 4). We observe that the higher the amount of crushed gypsum, the higher the specific surface area.

Contrarily to the previous experiments with decreasing w/p , where we observed an important decrease of the porosity, we

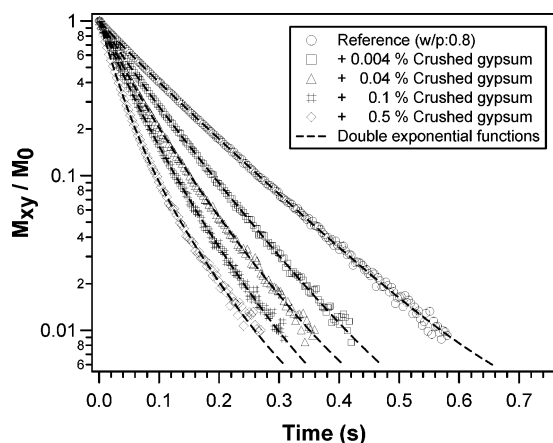


Figure 5. Transverse relaxation decays (measured by the CPMG sequence) of the water confined in the porous medium of hardened gypsum plotted as a function of time. The samples were prepared with a w/p of 0.8 and with various additions of crushed gypsum. The dashed lines represent the double-exponential functions fitting the signals.

TABLE 3: Results of the Double-Exponential Fits of the Transverse Relaxation Decays of Set Plaster Prepared with an Increasing Percentage of Crushed Gypsum^a

CG (%)	0 ref	0.004	0.04	0.1	0.2	0.5
a	0.87	0.75	0.54	0.46	0.37	0.31
$R_{2,\text{slow}} (\text{s}^{-1})$	8.3	10.9	12.0	13.6	13.1	13.9
b	0.13	0.25	0.46	0.54	0.63	0.69
$R_{2,\text{fast}} (\text{s}^{-1})$	20.3	22.8	24.6	27.8	29.9	38.5

^a The terms a and b are the volume fractions of the proton populations, much higher than the offset constant $c \approx 10^{-3}$.

TABLE 4: Specific Surfaces Measured by the Nitrogen Adsorption Technique (BET- N_2)^a

CG (wt %)	0	0.004	0.02	0.04	0.1	0.2	0.5
Sp- N_2 (m^2/g)	0.95	1.1	1.2	1.4	1.6	1.66	1.73

^a The samples were prepared with a w/p of 0.8 and with various additions of crushed gypsum.

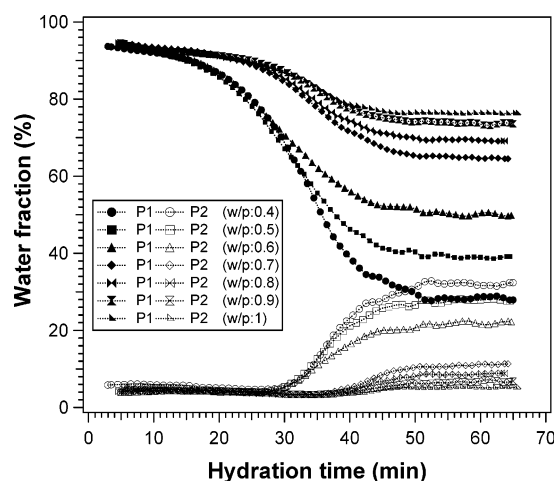


Figure 6. Evolution of the two water populations (P_1 and P_2) in plaster pastes prepared with various w/p (1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, and 0.4) as a function of the hydration time. The signals were normalized by the total magnetization at mixing $M(t = 0)$.

could not determine any difference in the porosities of the samples ($\sim 58\%$) prepared with several additions of crushed gypsum.

B. Kinetics of Hydration. In Figure 6, we have displayed the evolution of the two water populations (at different w/p

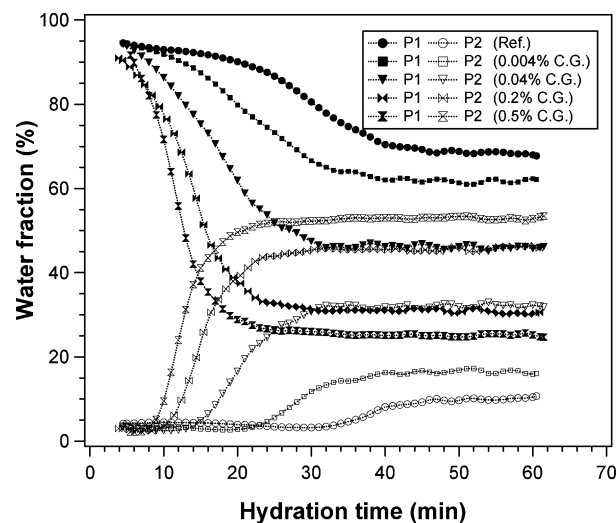


Figure 7. Evolution of the two water populations (P_1 and P_2) in plaster pastes as a function of hydration time, prepared with a w/p of 0.8 and with various additions of crushed gypsum (CG). The signals were normalized by the total magnetization at mixing $M(t = 0)$.

ratios, without crushed gypsum) as a function of hydration time during the setting of plaster. It took about 1 h to complete the hydration process. In this case, we have to take into account the consumption of water by the hydration reaction to form the solid gypsum crystal. So, we have to introduce new variables (P_1 and P_2) instead of previously defined a and b to follow the amount of the water population that progressively evolved in time. For the sake of simplicity, we have normalized these populations to the initial total magnetization ($P_1 + P_2 = M_{xy}(t_{\text{hydration}})/M_{xy}(t_{\text{hydration}} = 0)$). The water consumption necessary for the hydration reaction as a function of time can thus be quantitatively followed. We observe that the lower the w/p ratio, the higher the consumption of water. The water population P_1 was always decreasing as a function of time, whatever the w/p ratio. On the other hand, the second water population P_2 was always increasing as a function of hydration time. Simultaneously, we note that the lower the w/p ratio, the lower the P_1 population and the higher the P_2 population. Once again, we observe a considerable variation between the evolution of the water distribution corresponding to $0.7 \leq w/p \leq 1$ and those corresponding to $0.4 \leq w/p \leq 0.6$. This result can be associated to a threshold ratio (w/p) from which the microstructural organization changes a lot. We did the same experiment with the previous amounts of crushed gypsum. On Figure 7, we clearly see the high acceleration efficiency of crushed gypsum on the hydration of plaster. The proportion of water corresponding to the second population P_2 increased with the crushed gypsum amount. Moreover, the crossing over of the two populations was all the clearer since the initial amount of crushed gypsum was high enough. We note that the variation of the w/p and the addition of crushed gypsum lead to samples with almost similar distributions of water populations but having different microstructures (e.g., $w/p = 0.8$ without CG, Figure 6, and $w/p = 0.8$ with 0.04% CG, Figure 7). Consequently, the water distribution measured by NMR relaxometry cannot be directly correlated to a unique well-defined microstructure.

C. Regime of Water Relaxation in Hardened Gypsum.

What is the limiting factor of relaxation of water in hardened gypsum? Brownstein and Tarr,¹⁶ Kleinberg,¹⁷ and Godefroy¹⁸ gave an extensive description of the relaxation of water in porous media. These authors have shown that the relaxation decay in simple pore geometries is dominated by the value of the

dimensionless parameter $\rho_2 r/2D$, where ρ_2 is the surface relaxivity, D is the self-diffusion coefficient ($D = 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for water at room temperature), and r is the typical pore size. Two limiting cases exist: (i) $\rho_2 r/2D \gg 1$ corresponds to the slow diffusion limit. Here, the relaxation is limited by the surface access time. This is the case of large pores and/or high surface relaxivities. (ii) $\rho_2 r/2D \ll 1$ corresponds to the fast diffusion limit. In this regime, the relaxation is limited by the surface relaxation. Introducing V as the varying volume of water, S as the surface of the pore, and V_0 as the maximum volume reached, the transverse relaxation time can be written (according to the biphasic fast exchange model^{19–21}) as

$$(T_2)_{\text{meas}} \approx [V_0/(S\rho_2)](V/V_0) \quad (2)$$

This equation clearly exhibits the linearity of the measured relaxation time as a function of the filling factor V/V_0 .

To characterize the dynamical process at the origin of the proton relaxation in pores of hardened gypsum, we have followed the evolution of the normalized total magnetization $P_1 + P_2 = M_{xy}(V/V_0)/M_{xy}(V/V_0 = 1)$, as well as transverse relaxation times and populations P_1 and P_2 by varying the filling factor V/V_0 . The transverse relaxation time previously described ($T_{2,\text{long}}$ or $T_{2,\text{short}}$) was measured during the two following experiments: (i) The first experiment was a progressive drying of the sample at 45 °C and 20% RH, starting with a fully saturated sample. (ii) The second experiment was a progressive re-impregnation or saturation experiment with increasing volumes of a saturated solution of calcium sulfate (in order to limit the dissolution of gypsum that could produce some structural modifications). The sample was initially dried for 24 h at 45 °C. The temperature of 45 °C was chosen to enable the evaporation of water in the pores without inducing any dehydration of gypsum, and the saturation experiment is carried out by solution pumping inside the porous media.

The relaxation times $T_{2,\text{long}}$ and $T_{2,\text{short}}$ and their associated water fractions P_1 and P_2 during saturation and desaturation experiments are respectively reported in Figures 8 and 9. These figures lead to the following conclusions: (i) We observe linear dependences of the transverse relaxation time $T_{2,\text{long}}$ (Figure 8) and of P_1 (Figure 9) with V/V_0 for both saturation and desaturation experiments. As shown by Halperin et al.,^{19–21} these observations are characteristic of a fast diffusion relaxation process between the surface and bulk water. We also see a slight difference between the saturation slope and the desaturation one (Figure 8a). This is explained by the crystallization of gypsum needles, since the solution is oversaturated during the drying of the sample. (ii) On the other hand, the evolutions of the relaxation time $T_{2,\text{short}}$ (Figure 8a) and of P_2 (Figure 9) with V/V_0 , during the saturation and the desaturation experiment, exhibit a clear hysteresis. This result strongly suggests a higher porous confinement of this water population that supports the development of water menisci during these two experiments. We also note that, after a given plateau, the evolution of the relaxation time $T_{2,\text{short}}$ becomes a linear function of V/V_0 in the range $0.1 \leq V/V_0 \leq 0.7$ for the desaturation and in the range $0.7 \leq V/V_0 \leq 1$ for the saturation, which implies a fast diffusion process too. Moreover, the desaturation experiment exhibits a well-defined relaxation time plateau for $0.02 \leq V/V_0 \leq 0.04$ (Figure 8b) that gives a measurement of the surface relaxation time $T_{2,\text{surf}} \sim 200 \mu\text{s}$. We confirm this value by decreasing the interecho time spacing to $60 \mu\text{s}$ in a dry sample.

According to this measured value of the surface relaxation time and assuming a water layer width $\lambda \sim 1 \text{ nm}$ (about three monolayers, according to previous calorimetric and NMR studies

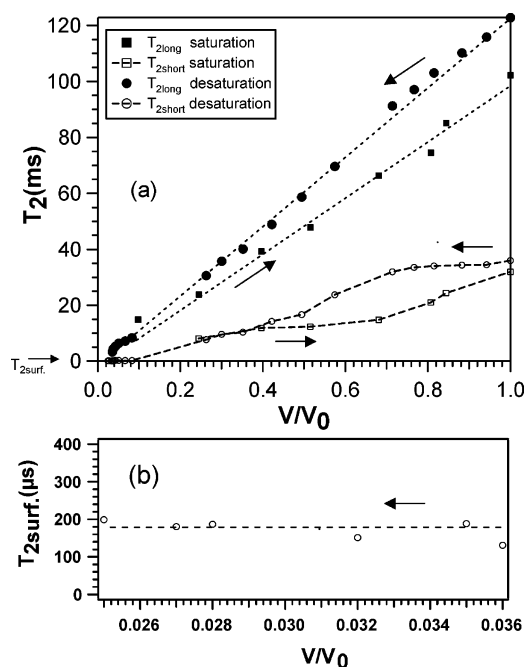


Figure 8. (a) Transverse relaxation times $T_{2,\text{long}}$ and $T_{2,\text{short}}$ associated with the proton populations P_1 and P_2 plotted as a function of water contents (V/V_0) during filling (■ P_1 , □ P_2) and drying (● P_1 , ○ P_2) experiments on a sample of hardened gypsum ($w/p = 0.8$). (b) Surface layer relaxation time (obtained by a zoom of the desaturation plateau of part a).

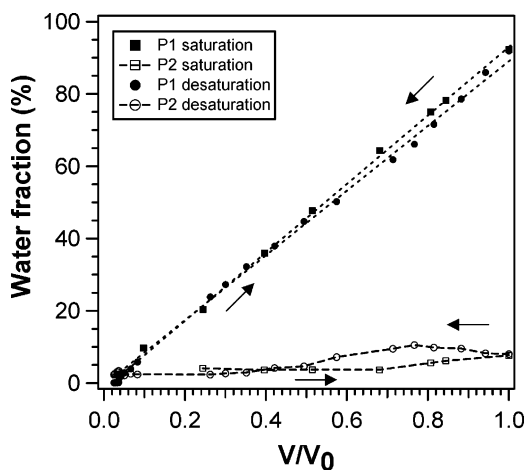


Figure 9. Evolution of the water fractions corresponding to populations P_1 and P_2 during filling and drying experiments on a sample of hardened gypsum ($w/p = 0.8$).

developed by Fripiat et al.²²), the value of the surface relaxivity $\rho_2 = \lambda/T_{2,\text{surf}}$ can be estimated at about $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Assuming a cylindrical pore size of approximately $5 \mu\text{m}$ (estimated by MIP) for hardened gypsum, one finds $\rho_2 r/2D = 0.0054 \ll 1$, thus justifying the fast diffusion regime. The relaxation process is thus limited by the solid–liquid interaction at the interface and not by the transport of water molecules to the surface.

D. Model of Exchange between Two Proton Populations.

To explain the coexistence of two different water populations, both following the fast diffusion model, we detail the relaxation process in the porosity of hardened gypsum. In reality, these water populations are interconnected, and within the time scale of an NMR experiment, the liquid molecules may diffuse in the interconnected pore structure before a significant part of the magnetization relaxes.

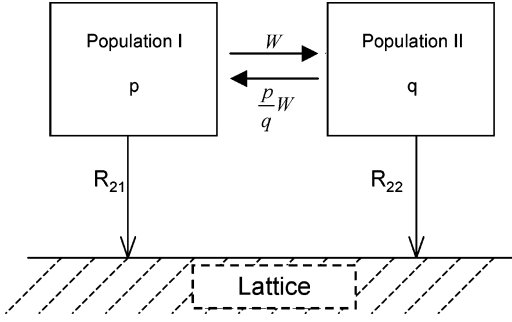


Figure 10. Schematic model describing the exchange rate W between the proton populations P_1 and P_2 having the relaxation rates, R_{21} and R_{22} , and associated with the weight factors p and q , respectively.

We determine their exchange rate by the following model (Figure 10). We consider that the transverse relaxations of the two water populations of magnetizations, $M_{+1}(t)$ and $M_{+2}(t)$, are coupled by a more or less efficient exchange process characterized by an exchange rate W . The individual weight factors are p and q (with $p + q = 1$), and the relaxation rates are R_{21} and R_{22} . From Figure 10, we can write the following coupled Bloch equations:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_{+1}(t) \\ M_{+2}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(R_{21} + W) & \frac{Wp}{q} \\ W & -(R_{22} + \frac{Wp}{q}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_{+1}(t) \\ M_{+2}(t) \end{bmatrix} \quad (3)$$

The solution of these coupled differential equations is a linear combination of two exponentials whose rate constants, $R_{2,\text{slow}}$ and $R_{2,\text{fast}}$, are the eigenvalues of matrix 3. In practice, we measured the overall magnetization $M_{+}(t) = M_{+1}(t) + M_{+2}(t)$, given by the following expression:

$$M_{\text{norm}}(t) = \frac{M_{+}(t)}{M_{+}(0)} = \frac{1}{2\sqrt{\Delta}} \left\{ \left[p(-R_{21} + R_{22} + \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta}) + q(R_{21} - R_{22} + \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta}) \right] \exp(-R_{2,\text{slow}}t) + \left[p(R_{21} - R_{22} - \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta}) + q(-R_{21} + R_{22} - \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta}) \right] \exp(-R_{2,\text{fast}}t) \right\} + c = a \exp(-R_{2,\text{slow}}t) + b \exp(-R_{2,\text{fast}}t) + c \quad (4)$$

where

$$R_{2,\text{slow}} = \frac{1}{2} \left(R_{21} + R_{22} + \frac{W}{q} - \sqrt{\Delta} \right) \\ R_{2,\text{fast}} = \frac{1}{2} \left(R_{21} + R_{22} + \frac{W}{q} + \sqrt{\Delta} \right) \\ \sqrt{\Delta} = \sqrt{(R_{21} - R_{22})^2 + \left(\frac{W}{q} \right)^2 + 2W \left(1 - \frac{p}{q} \right) (R_{21} - R_{22})} \quad (5)$$

When $W = 0$ (i.e., in the absence of exchange), one can verify that eq 4 tends to eq 1, where ($p = a$, $q = b$) and ($R_{2,\text{slow}} = R_{21}$, $R_{2,\text{fast}} = R_{22}$). To simplify the previous equations, we consider the following two limiting cases.

(i) In the case of fast exchange, $W \gg R_{21}$; R_{22} ; $|R_{21} - R_{22}|$ with $R_{22} > R_{21}$, and eqs 5 become:

$$R_{2,\text{slow}} \approx pR_{21} + qR_{22}$$

$$R_{2,\text{fast}} \approx qR_{21} + pR_{22} + \frac{W}{q} \approx \frac{W}{q}$$

$$\sqrt{\Delta} = \frac{W}{q} + (q - p)(R_{21} - R_{22}) \approx \frac{W}{q} \quad (6)$$

$$M_{\text{norm}}(t) \approx \frac{2W}{q} \exp(-R_{2,\text{slow}}t) + c \quad (7)$$

i.e., a monoexponential time decay.

(ii) In the case of a slow exchange, $W \ll R_{21}$ or R_{22} and $W \ll |R_{21} - R_{22}|$ with $R_{22} > R_{21}$, and eqs 5 become:

$$R_{2,\text{slow}} \approx R_{21} + W$$

$$R_{2,\text{fast}} \approx R_{22} + \frac{p}{q}W$$

$$\sqrt{\Delta} = R_{22} - R_{21} + \frac{W}{q}(p - q) \quad (8)$$

$$M_{\text{norm}}(t) \approx p \left(1 + \frac{2W}{R_{22} - R_{21}} \right) \exp(-R_{2,\text{slow}}t) + q \left(1 - \frac{2(p/q)W}{R_{22} - R_{21}} \right) \exp(-R_{2,\text{fast}}t) + c \quad (9)$$

i.e., a sum of two exponentials time decays. We can thus deduce the corrected values of water fraction and relaxation rates as function of the exchange rate W :

$$p(W) = a \left(1 - \frac{2W}{R_{2,\text{fast}} - R_{2,\text{slow}}} \right)$$

$$R_{21}(W) = R_{2,\text{slow}} - W$$

$$R_{22}(W) = R_{2,\text{fast}} \left(\frac{1 - a + a\epsilon}{1 - a + 2a\epsilon} \right) \quad \text{with } \epsilon = \frac{W}{R_{2,\text{fast}} - R_{2,\text{slow}}} \quad (10)$$

To determine the exchange rate value W from our experimental data, we use the following procedure. First, we fit the experimental data of hardened gypsum with the sum of two exponentials to find ($R_{2,\text{slow}}$, $R_{2,\text{fast}}$) and (a , b). Then, we used these values to fit the signal with eqs 4, 5, and 10 describing the particular situation of a slow exchange. The results of the fits for different values of w/p are reported in Table 5. For instance, we have displayed, in Figure 11, a typical normalized magnetization decay of water filled hardened gypsum ($w/p = 0.8$) where we found an exchange rate value, $W \sim 0.2 \text{ s}^{-1}$, much slower than the relaxation rates R_{21} and R_{22} .

In Figure 12a is displayed the variation of W with w/p that presents a step function behavior: $W \approx 0.2\theta[(w/p) - (w/p)_{\text{threshold}}]$ with $(w/p)_{\text{threshold}} \sim 0.6$. This behavior is a key result of this study that is indicative of a percolation threshold for water between two modes of organization of the microstructure

TABLE 5: Exchange Rate W Calculated Using Equations 4 and 5, Describing the General Situation, Water Fractions (p , q), and Their Associated Relaxation Rates (R_{21} , R_{22}) Calculated for Several Water-to-Plaster Rates (w/p) Using Equation 10

w/p	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
$W (\text{s}^{-1})$	0.17	0.20	0.18	0.19	0.00	0.00	0.00
$p(W)$	0.91	0.88	0.84	0.80	0.66	0.55	0.41
$R_{21} (\text{s}^{-1})$	6.63	7.30	8.12	8.91	10.90	11.40	12.50
$q(W)$	0.09	0.12	0.16	0.20	0.34	0.45	0.59
$R_{22} (\text{s}^{-1})$	18.08	19.02	19.33	21.06	24.00	26.70	33.20

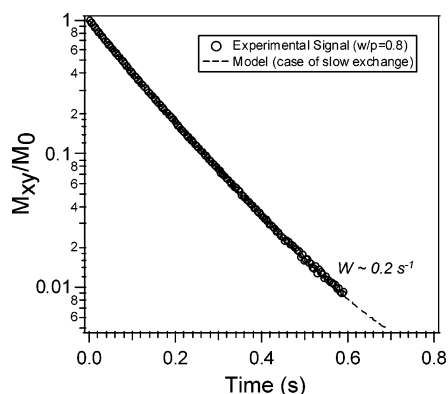


Figure 11. Transverse magnetization decay (measured using CPMG sequence) of water confined in a sample of hardened gypsum ($w/p = 0.8$) plotted as function of time. The dashed line represents a fit using eqs 4, 5, and 10 with an exchange rate $W_{\text{fit}} \sim 0.2 \text{ s}^{-1}$, much lower than R_{21} and R_{22} .

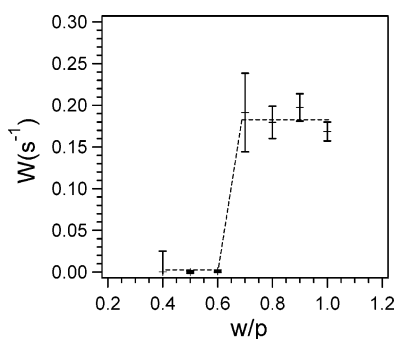


Figure 12. Exchange rate $W \text{ (s}^{-1}\text{)}$ associated with several water-to-plaster ratios, obtained by fitting the experimental signals with eqs 4, 5, and 10.

of this material. Below $w/p \leq 0.6$, one observes an extremely slow exchange rate (almost zero) and the two water populations are thus independent at least on the time scale of the experiment. Above $w/p \geq 0.7$, one observes a constant value $W \sim 0.2 \text{ s}^{-1}$ characteristic of a small but finite exchange rate between the two water populations.

We introduce now the diffusion length l_D necessary for exchanging (by isotropic diffusion) these two water populations on the time scale of $1/W$:

$$l_D = \sqrt{6D_{\text{gypsum}}/W} \quad (11)$$

where $D_{\text{gypsum}} \approx D_{\text{bulk}}/\tau$ is the approximated self-diffusion coefficient of water confined in pores of gypsum medium ($D = 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for bulk water at room temperature, and τ is the tortuosity factor in porous media). If we follow ref 23 that relates τ with the porosity ϕ for a given network, one has $\tau \sim 2$ for $\phi \sim 50\%$. Substituting this latter value into eq 11, we obtain a maximal length scale $l_D \sim 185 \text{ }\mu\text{m}$ (about 10 times the length of a single gypsum needle). The step variation behavior of $W(w/p)$ is also consistent with the NMR results shown in Figures 3 and 6. From a microstructural point of view, this result might reveal the presence of two intricate percolation networks of needles with different packing density where the percolation threshold for allowing the water exchange is about $w/p = 0.6$. The location of such a threshold is intrinsic to the water confinement within the particular packing of this polycrystalline material. The situation is very different for cement pastes where the multi-exponential behavior of the proton relaxation of such a multiphase disordered material revealed clearly different pore modes.^{24,25}

IV. Conclusion

We have presented a comprehensive ^1H NMR relaxation study of water confined in the porous medium of hardening gypsum, during and after setting. The coexistence of two water populations, in this permeable and disordered porous structure, has been discussed and confirmed using different formulation parameters: (i) different water-to-plaster ratios w/p (that mainly vary the total porosity); (ii) increasing additions of crushed gypsum (that mainly vary the total developed surface area). Thus, the continuous probing of the porous distribution of water and the measurements of the local mobility of proton populations have enabled a better knowledge of the evolving pore structure, without system perturbations. Progressive saturation and de-saturation experiments were performed on samples of hardened gypsum and have enabled the identification of a fast diffusion regime, which was responsible for the enhancement of all the measured relaxation rates. A theoretical model enabled us to show that the exchange rate W between the two water populations was very slow, whereas their own relaxation with the surface was very fast. Two modes of confinement of water were identified as a function of water-to-plaster ratio ($0.4 \leq w/p \leq 0.6$ and $0.7 \leq w/p \leq 1$) and were interpreted by two modes of organization of porous structure, in agreement with earlier studies of self-diffusion of water in hardened gypsum.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge the "Association Nationale de la Recherche Technique" (CIFRE fellowship) and the Research Center of LAFARGE for their financial support.

References and Notes

- (1) Abragam, A. *The principles of nuclear magnetism*; Oxford University Press: 1961.
- (2) Halperin, W. P.; Jehng, J.-Y.; Song, Y.-Q. *Magn. Reson. Imag.* **1994**, *12*, 169–173.
- (3) Bhattacharja, S.; Moukwa, M.; D'Orazio, F.; Jehng, J. Y.; Halperin, W. P. *Adv. Cem. Based Mater.* **1993**, *1*, 67–76.
- (4) Jehng, J. Y.; Sprague, D. T.; Halperin, W. P. *Magn. Reson. Imag.* **1996**, *14*, 785–791.
- (5) Barberon, F.; Korb, J.-P.; Petit, D.; Morin, V.; Bermejo, E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 116103.
- (6) Valckenborg, R. M. E.; Pel, L.; Hazrati, K.; Kopinga, K.; Marchand, J. *Mater. Struct.* **2001**, *34*, 599–604.
- (7) Nestle, N. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 447–454.
- (8) Filippov, A. V.; Khosina, E. V.; Khosin, V. G. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 1809–1814.
- (9) Filippov, A. V.; Altykis, M. G.; Khaliullin, M. I.; Rachimov, R. Z.; Lantsov, V. M. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 4369–4374.
- (10) Filippov, A. V.; Skirda, V. D. *Colloid J.* **2000**, *62* (6), 759–764.
- (11) Le Chatelier, H. C. *R. Acad. Sci.* **1883**, *96* (11), 715.
- (12) Chappuis, J. *Colloids Surf.* **1999**, *156*, 223–241.
- (13) Slichter, C. P. *Principles of magnetic resonance*; Springer: Berlin, 1978.
- (14) Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- (15) Ridge, M. J.; Beretka, J. *Rev. Pure Appl. Chem.* **1969**, *19*, 17.
- (16) Brownstein, K. R.; Tarr, C. E. *Phys. Rev. A* **1979**, *19*, 2446–2453.
- (17) Kleinberg, R. L.; Kenyon, W. E.; Mitra, P. P. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1994**, *108*, 206–214.
- (18) Godefroy, S.; Korb, J.-P.; Fleury, M.; Bryant, R. G. *Phys. Rev. E* **2000**, *64*, 021605.
- (19) Bhattacharja, S.; D'Orazio, F.; Tarczon, J. C.; Halperin, W. P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72* (11), 2126–30.
- (20) D'Orazio, F.; Bhattacharja, S.; Halperin, W. P. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 16.
- (21) Halperin, W. P.; Bhattacharja, S.; D'Orazio, F. *Magn. Reson. Imag.* **1991**, *9*, 733–737.
- (22) Fripiat, J. J.; Letellier, M.; Levitz, P. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1984**, *311*, 287–299.
- (23) Levitz, P. E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76–77*, 71–106.
- (24) Plassais, A.; Pomies, M.-P.; Lequeux, N.; Korb, J.-P.; Petit, D.; Barberon, F.; Bresson, B. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 041401–8.
- (25) McDonald, P. M.; Korb, J.-P.; Mitchell, J.; Monteilhet, L. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 011409–9.

Multi-scale Approach Continuously Relating the Microstructure and the Macroscopic Mechanical Properties of Plaster Pastes during Their Settings

Hamouda Jaffel,^{†,‡} Jean-Pierre Korb,^{*,†} Jean-Philippe Ndobu-Epoy,[‡]
Jean-Pierre Guicquero,[‡] and Vincent Morin[‡]

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR 7643 du CNRS, École Polytechnique,
91128 Palaiseau Cedex, France and Lafarge, Centre de Recherche,
38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex, France

Received: May 9, 2006; In Final Form: July 5, 2006

A new multi-scale experimental approach is proposed to continuously relate the microstructure and the macroscopic mechanical properties of plaster pastes during their settings. ^1H NMR relaxometry is used to follow continuously and not destructively, the degree of hydration and the microstructure evolution during the setting and hardening of plaster paste. Transmission of shear and compressional ultrasonic velocities enable the determination of macroscopic mechanical properties of the material during the setting. On the basis of similar behaviors of Young's modulus and NMR-population of confined water as function of the degree of hydration, we conclude that NMR gives a better understanding of the evolution of the microstructure at the origin of a better control of the macroscopic mechanical properties.

I. Introduction

How is it possible to relate quantitatively and nondestructively the microstructure of a porous medium to its macroscopic properties? Answering this question is of uttermost importance in civil engineering to control the mechanical properties of the materials. Here, we propose to investigate the case of gypsum, a material of general interest in the building industry. Our objectives are 2-fold: (i) Follow quantitatively, and without any perturbation, the hydration and setting of plaster, to get some key parameters such as the degree of hydration or the evolution of porosity as function of time; (ii) Relate these parameters to macroscopic mechanical properties (Young's, bulk and shear moduli...).

The determination of the relationships between micro- and macroscopic scales usually requires a large number of destructive experiments. Regarding the microstructure, mercury intrusion porosimetry (MIP) or nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET) require a previous drying of the material, necessarily perturbing the evolution of the microstructure during the setting. Other techniques, such as X-rays tomography, SAXS, or SANS, enable the study of wet samples, but they require a synchrotron source and very thin nonrepresentative samples.¹ On the contrary, ^1H NMR relaxometry allows a nondestructive continuous probing of the water dynamics in the microstructure of porous materials.^{2–4} It also enables the determination of the amount of water consumed during the setting and hardening of cement (or equivalent materials) and thus the degree of hydration.^{5–9} Here, we propose a quantitative study of the microstructure of plaster pastes during their progressive settings by NMR relaxometry. Regarding the macroscopic mechanical properties, we use ultrasonic waves to probe, continuously and nondestructively, the evolution of

the mechanical properties of plaster to avoid a large number of destructive compression tests. We succeed in relating these mechanical macroscopic measurements to the NMR microstructural ones. This study thus demonstrates the use of an experimental multi-scale approach that links microscopic measurements to macroscopic mechanical properties of a civil engineering material.

II. Materials and Methods

Calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), usually called plaster, comes from the dehydration of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), usually called gypsum. There are two varieties of plaster, α and β , produced by wet or dry methods, respectively. The plaster used in the experiments is a commercial β -plaster, 96 wt % pure hemihydrate (Meriel quarry, Lafarge Gypsum, France). The other impurities are mainly calcite, quartz, and gypsum.

The proton NMR relaxometry experiments are performed using a low field spectrometer (Maran-Ultra (0.55 T), Oxford Instruments Molecular Biotools, England), operating at the proton Larmor frequency of 23 MHz. The transverse relaxation decays are measured by the well-known Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) sequence. For the kinetics studies (samples without addition of excess water), the echo time spacing is $2\tau = 800 \mu\text{s}$ (where τ is the 90° – 180° pulse gap) and the duration of the whole sequence is about 0.8 s. For the continuous determination of the NMR porosity (samples with addition of excess water), the echo time spacing is $2\tau = 3000 \mu\text{s}$ and the duration of the whole sequence is about 10 s. Each NMR sequence is accumulated four times and is repeated every minute during 2 h. Under these conditions, we cannot detect the solid protons within the gypsum crystals and those chemically bound to the surface, since their relaxation times are far too short⁴. The samples were prepared by manual mixing of plaster powder with distilled water, at well-defined water-to-plaster weight ratios (w/p), from 0.4 to 1. The temperature regulation of the NMR apparatus is set to 25°C .

* Corresponding author phone: 33 1 69 33 47 39; fax: 33 1 69 30 04; e-mail: jean-pierre.korb@polytechnique.fr.

[†] Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

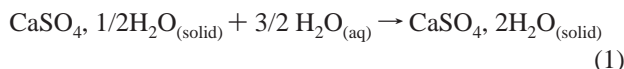
[‡] Centre de Recherche.

The calorimetric measurements are performed at 25 °C with an isotherm multichannel calorimeter (TAM Air, Thermometric, Sweden). We placed 3 g of plaster powder in a 10 mL flask in the calorimeter. The amount of water needed for each w/p is placed in syringes, just above the powder, inside the calorimeter. The powder and water are allowed to stabilize at 25 °C during 2 h before performing a manual mix of the powder and water inside the calorimeter, thanks to the use of a Teflon blade inside the calorimetric cell. This mixing system is sold with the Thermometric calorimeter. We follow the hydration heat flow for 2 h.

The macroscopic mechanical properties of the evolving microstructures are deduced from the continuous measurements of ultrasonic wave velocities. The ultrasonic setup is composed of a Plexiglas cell and a pair of 0.5 MHz transducers, generating and measuring both compressional and shear waves. These measurements allow the calculation of the elastic coefficients of the material^{10–12} (bulk, shear, and Young's moduli). The transmitted ultrasonic waves generated by the Plexiglas/plaster paste interface are recorded every minute during 2 h, with a sampling frequency of 16 MHz. Complementary, the microstructures of polished sections of hardened gypsum, prepared with various water-to-plaster ratios w/p (1, 0.8, 0.6, and 0.4), are observed by SEM (JEOL 5800LV/Japan, operating at 15 kV), after impregnation with epoxy resin and metallization. The SEM pictures are binarized by Paint Shop Pro (Jasc Software), and the amount of black (voids) and white (solid) pixels are determined with Image Tool (UTHSCSA Software). This procedure gives us the evolution of 2D porosity as a function of w/p .

III. Results and Discussion

A. Measurement of the Degree of Hydration. At low magnetic fields and especially at long echo time spacing, the measured magnetization amplitude M_0 is proportional to the amount of free water molecules in the paste.^{13,14} It is indeed well-known that solid protons within the hydrates (cement gel, gypsum dihydrate crystals) are chemically bound and cannot be detected since their relaxation times are far too short.^{15,16} Consequently, the consumption of water during the hydration (formation of gypsum crystals) becomes directly related to the chemical degree of hydration, according to the following:



For each NMR relaxometry experiment, t is the NMR acquisition time (from 0 to 0.8 s) and t_{hydr} the hydration time (from 0 to 120 min). The magnetization decay $M(t, t_{\text{hydr}})$ can be described by a multiexponential expansion:

$$M(t, t_{\text{hydr}}) = M(0, t_{\text{hydr}}) \sum_i a_i(t_{\text{hydr}}) \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}(t_{\text{hydr}})}\right) \quad (2)$$

where $a_i(t_{\text{hydr}})$ are the corresponding magnetization fractions associated to the transverse relaxation times $T_{2i}(t_{\text{hydr}})$ as a function of the hydration time. The index i corresponds to the different water populations in the medium, each one having its own contribution to the whole signal. Usually, i is limited to 2 or 3 in the case of plaster paste.⁴ To compare the different samples, we define the normalized NMR water magnetization $M_{\text{norm}}(t, t_{\text{hydr}})$ as a function of the hydration time by the following:

$$M_{\text{norm}}(t, t_{\text{hydr}}) = \frac{M(t, t_{\text{hydr}})}{M(0, 0)} \quad (3)$$

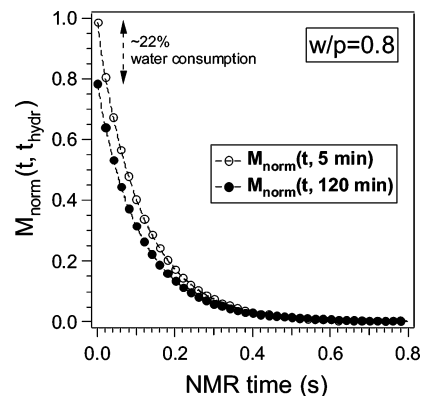


Figure 1. Normalized NMR transverse magnetization decays of a plaster paste ($w/p = 0.8$) at the beginning ($t_{\text{hydr}} = 5$ min) and at the end ($t_{\text{hydr}} = 120$ min) of the hydration.

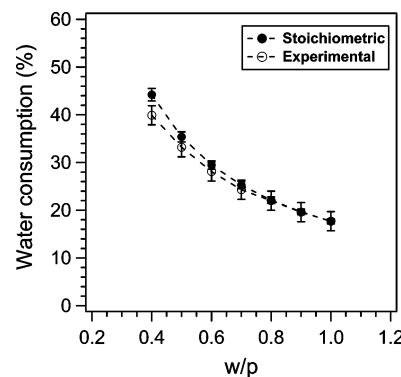


Figure 2. Water consumptions (as defined in the text) as a function of w/p .

where $M(0,0)$ is the extrapolated value of the total magnetization amplitude at the mixing time ($t_{\text{hydr}} = 0$), when plaster and water are initially mixed. Figure 1 shows the relaxation curves obtained by NMR relaxometry (CPMG sequence). The measurements are made after the mixing of plaster powder with distilled water, with a water-to-plaster weight ratio $w/p = 0.8$. The observed decrease of the magnetization amplitude (Figure 1) between the beginning ($t_{\text{hydr}} = 5$ min) and the end ($t_{\text{hydr}} = 120$ min) of the hydration enables the determination of the experimental water consumption at t_{hydr} : $1 - M(0, t_{\text{hydr}})/M(0, 0)$. We aim at relating such a water consumption to a degree of hydration. Chemically, from eq 1, the water consumption is given by the stoichiometric ratio as $(w/p)_{\text{stoi}} = 0.186$. Usually, the paste is much too viscous at this ratio, and we are compelled to use an experimental water-to-plaster ratio $(w/p)_{\text{exp}}$ between 0.4 and 1. Thus, at a given $(w/p)_{\text{exp}}$ ratio, the “stoichiometric” water consumption is given by $(w/p)_{\text{stoi}}\phi/(w/p)_{\text{exp}}$, where ϕ is the purity of the plaster. At the end of hydration ($t_{\text{hydr}} \rightarrow \infty$), we have

$$1 - \frac{M(0, t_{\text{hydr}} \rightarrow \infty)}{M(0, 0)} = \frac{(w/p)_{\text{stoi}}}{(w/p)_{\text{exp}}} \times \phi \quad (4)$$

In Figure 2, we compare the experimental and stoichiometric consumptions of water for different w/p ratios ($w/p = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$, and 0.4). We clearly see that the lower the w/p ratio, the higher the water consumption and the higher the difference between the stoichiometric and the experimental water consumptions. This difference can be explained by the very high viscosity of the paste at low w/p ratios, making it difficult to eliminate all the lumps, thus leading to a noncomplete hydration process after 2 h. To take the expected stoichiometric consump-

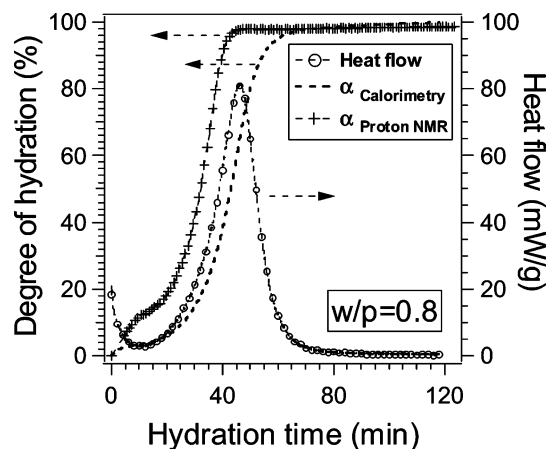


Figure 3. Comparison of the degrees of hydration obtained by NMR and isothermal calorimetry, both at 25 °C, and isothermal heat flow as a function of the hydration time for a plaster paste at $w/p = 0.8$.

tion of water into account, we define the NMR degree of hydration $0 \leq \alpha(t_{\text{hydr}}) \leq 1$ of the plaster paste by the following:

$$\alpha(t_{\text{hydr}}) = \left(1 - \frac{M(0, t_{\text{hydr}})}{M(0, 0)}\right) \left/ \left(1 - \frac{M(0, t_{\text{hydr}} \rightarrow \infty)}{M(0, 0)}\right)\right. \\ = \left(1 - \frac{M(0, t_{\text{hydr}})}{M(0, 0)}\right) \left/ \left(\frac{(w/p)_{\text{stoi}}}{(w/p)_{\text{exp}}} \times \varphi\right)\right. \quad (5)$$

In Figure 3, we display the heat flow during the hydration of a plaster paste at $w/p = 0.8$ and the superposition of the degrees of hydration obtained by NMR ($\alpha_{\text{protonNMR}}$) and by isothermal calorimetry ($\alpha_{\text{calorimetry}}$). The heat flow curve in Figure 3 corresponds to the corrected data obtained by taking the time constant τ of the calorimeter (approximately 80 s) into account (first order correction: $\text{signal}_{\text{corr}} = \text{signal}_{\text{raw}} + \tau d\text{signal}_{\text{raw}}/dt$). Since there is a competition between hemihydrate dissolution and gypsum crystallization during the whole hydration, three steps can be identified on Figure 3. The comparison of the calorimetric and NMR degrees of hydration shows an earlier linear increase of the NMR degree of hydration during the first 10 minutes. At this stage, the degree of hydration is limited by the dihydrate crystallization. After 10 min, we observe a sharp increase of both NMR and calorimetric degrees of hydration due to the exothermic development of a network of entangled gypsum needles. For $t_{\text{hydr}} \geq 45$ min, we observe a slight increase of the NMR degree of hydration corresponding to the end of the hydration. During this final step, the hydration is limited by the hemihydrate dissolution. Thus, the calcium sulfate concentration tends to the gypsum solubility (~ 2.65 g/L) by the crystallization of the last gypsum crystals.

We notice that the NMR degree of hydration is systematically shifted earlier than the calorimetric one, even after having taken the time constant of the calorimeter into account. A possible explanation of this difference is that a high amount of water molecules are adsorbed on the surface of hemihydrate during its wetting (corresponding to the wetting peak in the first minutes of the calorimetric heat flow). These water molecules are not detectable at long echo time spacing (highly bound solid protons behavior), leading to a “virtual” water consumption (i.e., water not consumed in the formation of gypsum crystals), and thus to an acceleration of the degree of hydration. The calorimetric degree of hydration seems slower because the higher weight comes from the formation of the network of gypsum needles beginning at 20 min, generating much more heat than the initial

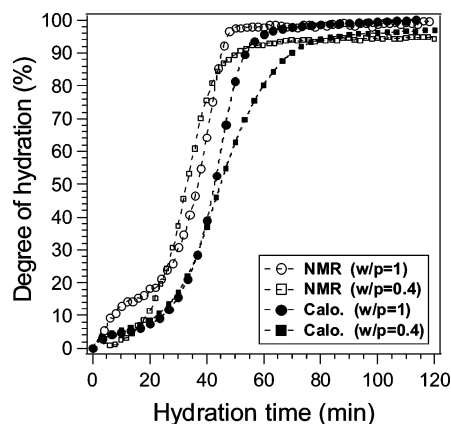


Figure 4. Comparison of the degrees of hydration obtained by NMR and isothermal calorimetry, both at 25 °C, as a function of hydration time, for plaster pastes at $w/p = 1$ and 0.4.

wetting of the powder. In a way, both NMR and calorimetric degrees of hydration are thus complementary. We checked that the systematic shift between both signals is not due to the difference of mixing the powder with water (external manual mix for the NMR, and internal manual mix for the calorimeter). For instance, we have performed a calorimetric measurement of a paste that has been externally mixed (like the NMR sample preparation) and do not observe any shift of the heat flow of the major peak. The main drawback of this external mix is that it prevents the study of the heat flow during the first 10 min due to the thermal equilibrium between the calorimeter and the sample. Nevertheless, at $w/p = 1$, the viscosity of the paste is low enough to lead to a homogeneous mix in both external and internal mixes. To go further, we display, in Figure 4, the comparison between NMR and calorimetric degrees of hydration for two extreme w/p ratios (0.4 and 1). First, by looking only at the NMR data in the first 20 min, we note that the hydration of plaster is lower at low w/p , due to a larger screening effect (tortuosity effect): the lower the w/p , the more difficult it is for the water molecules to diffuse in the medium. This is evidence that NMR is sensitive to the evolving microstructure during the hydration. On the contrary, we do not observe any significant difference between the calorimetric data in the first 20 min at these two extreme values of w/p . As mentioned above, the water consumption observed on the NMR data during the first minutes cannot be explained by the formation of gypsum crystals, since it should have given a sharp increase in the calorimetric data at about 10 min. The sigmoidal behavior of the calorimetric curves in the first 25 min can be explained by the competition of the exothermic dissolution of hemi-hydrate (dominant in the first 20 min), and the exothermic crystallization of gypsum (dominant after 20 min). After 30 min, the NMR data keep on being earlier than the calorimetric data, but with the same sigmoidal behavior, and achieve approximately the same hydration degrees at the end. For $w/p = 0.4$, only 95% of the hydration reaction is achieved after 2 h. This phenomenon has been previously interpreted by Sattler et al.¹⁷ as the effect of a topotactical hydration taking place at low w/p ratios, i.e., gypsum microcrystallites with a high packing density, forming a trap for interstitial water.

From these results, we see that we can define a new degree of hydration from the NMR data that takes into account two preliminary stages before the reaction of crystallization: accessibility by diffusion to the reaction sites and creation of a surface population of highly bound protons. This new degree of hydration is especially useful at short hydration times.

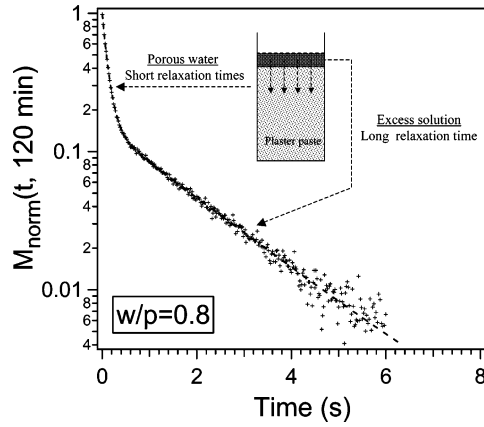


Figure 5. NMR transverse magnetization decay from the water filling the porosity and from the excess water added above a plaster paste ($w/p = 0.8$). Schematic diagram of the experiment (inset).

B. Probing the Development of the Microstructure. The hydration processes which take place during the hardening of plaster paste lead to two opposite phenomena: a contraction in volume (autogenous shrinkage), the volume of the hydration products being smaller than the sum of the volumes of plaster and mixing water, and a slight increase in the external volume (plaster swelling), due to the development of voids during the growth of gypsum crystals.¹⁷ Since the low field NMR signal is proportional to free water in the material, the total NMR magnetization can be directly related to the evolution of the microstructure, and in particular to the porosity of the material, without any alteration of the system, provided that the pores are kept fully filled with water during the whole hydration. For that purpose, we have added a saturated solution of gypsum above the plaster paste. This addition was done a few minutes after the mixing in order to let the plaster begin to set and to avoid a variation of the w/p ratio. Figure 5 shows the transverse NMR magnetization of a sample composed of hardened plaster paste ($w/p = 0.8$) and an excess solution (2.65 g/L of CaSO_4). The porous volume can be easily deduced by a multiexponential decomposition of the total NMR magnetization decay. We use three exponentials: one for the excess water (long relaxation time, $T_2 \sim 2$ s), and two other ones for the water in large pores or confined in clusters of gypsum needles (short relaxation times, $T_2 \leq 200$ ms).⁴ Consequently, measuring the proton NMR magnetization decays during the setting and the hardening of the plaster paste allows a continuous estimation of the total porosity $\Phi(\alpha)$ of the paste without any perturbation (no drying, no high pressure, and no perturbation of the hydration process). This porosity can be described as a function of the degree of hydration α by the following:

$$\Phi(\alpha) = \frac{V_{\text{pores}}(\alpha)}{V_{\text{pores}}(\alpha) + V_{\text{solid}}(\alpha)} \quad (6)$$

with,

$$\begin{cases} V_{\text{pores}}(\alpha) \propto \sum_i m_{i,\text{pores}}(\alpha) \\ V_{\text{solid}}(\alpha) = (1 - \alpha)V_{\text{hemihydrate}}(0) + \alpha V_{\text{gypsum}}(1) \end{cases} \quad (7)$$

In eqs 6 and 7, $V_{\text{pores}}(\alpha)$ and $V_{\text{solid}}(\alpha)$ are the theoretical pores and solid phases volumes (hemihydrate ($V_{\text{hemihydrate}}$), dihydrate (V_{gypsum})) that both depend on the degree of hydration α . $V_{\text{hemihydrate}}(0)$ is the initially measured volume of hemihydrate, and $V_{\text{gypsum}}(1)$ is the theoretical gypsum volume for a complete

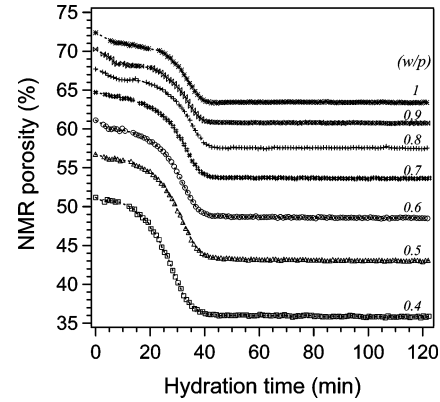


Figure 6. Time evolution of the measured “NMR porosity” of plaster pastes prepared with different water-to-plaster weight ratios ($w/p = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$, and 0.4).

TABLE 1: Porosities of Hardened Gypsum Samples Measured by Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) and by ^1H NMR Relaxometry as a Function of the Water-to-Plaster Weight Ratio (w/p)

w/p .	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$\Phi_{\text{Hg}} (\%)$.	36	44	51	55	58	60	61
$\Phi_{\text{NMR}} (\%)$.	36	43	49	54	58	61	63

hydration. $\sum_i m_{i,\text{pores}}(\alpha)$ is the sum of the magnetization amplitudes corresponding to the water confined in pores (not to the excess water) as a function of the degree of hydration. A comparison between eqs 2 and 7 gives $a_i = m_i / \sum_i m_i$.

Figure 6 shows the time evolution of the measured “NMR porosity” of the porous structures of plaster pastes prepared with several water-to-plaster ratios ($w/p = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$, and 0.4). Note that the term “porosity” can be debated while the setting of the material has not occurred (solid structure not well defined in a paste). Here, our low field “NMR porosity” refers quantitatively and without any perturbation to the volume available to free water molecules during the development of the microstructure. The only assumption is that the whole porosity is filled with water (no air bubbles). During the whole hydration process, we observe that the lower the w/p ratio, the lower the porosity of the pastes (higher amount of solid, denser material). For all the w/p ratios, the same sigmoidal behavior as a function of the hydration time is observed. The sharp decrease of the porosity at about 30 min is explained the same way as the degree of hydration (development of the gypsum crystals network).

We have compared the NMR porosities of the final solid microstructures of hardened gypsum with those obtained by mercury intrusion porosimetry (MIP) after drying the samples. In Table 1, we see that both NMR and MIP results after drying are quite similar. The net advantage of low field NMR is that it enables the continuous determination of the porosity of a sample at ambient pressure without any drying or the use of toxic mercury.

C. Macroscopic Mechanical Properties. We use the transmission of ultrasonic waves to collect continuously and non-destructively some information on the macroscopic mechanical properties of the microstructure of plaster paste during its setting and hardening. From the well-known theory of the acoustic wave propagation in elastic solids,¹⁰ the Young’s elastic modulus (E) of a material is as follows:

$$E = \rho V_T^2 \left(\frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \right) \quad (8)$$

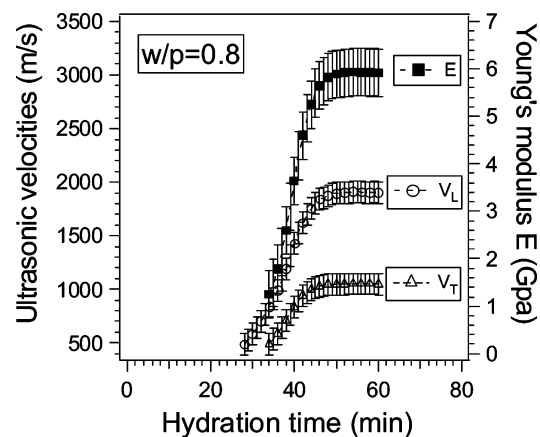


Figure 7. Time dependence of the ultrasonic velocities (V_T and V_L , corresponding to the shear and compressional waves, respectively) and the calculated (eq 8) elastic modulus E .

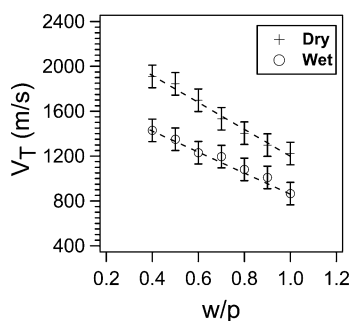


Figure 8. Evolution of the ultrasonic transverse velocity V_T as a function of w/p , for wet and dry samples.

where V_T and V_L are the measured velocities of shear (transverse) and compressional (longitudinal) ultrasonic waves and ρ is the plaster paste density. Figure 7 shows the time evolution of the Young's elastic modulus E of the evolving microstructure of a plaster paste ($w/p = 0.8$), deduced continuously from the ultrasonic shear (V_T) and compressional (V_L) wave velocities (using eq 8), also represented on Figure 7. The propagation of shear waves starts a few minutes after that of compressional waves, when a continuous path of grain is created through the paste. At $t_{\text{hydr}} \sim 35$ min, a sharp increase of the elastic Young's modulus is observed as a function of the hydration time following a sigmoidal behavior. This phenomenon is often associated with the microstructural percolation transition. In fact, during the setting and hardening, the microstructure changes from the state of a suspension of plaster particles of irregular shapes to the state of an interconnected solid phase that has well-defined elastic properties.

To see, macroscopically, the effect of the mixing parameter w/p ratio on these resulting elastic properties of the hardened materials, we measured the variations of ultrasonic shear (Figure 8) and compressional (Figure 9) wave velocities as a function of w/p . Wet and dry samples were studied to see if the mechanical behavior of the samples was altered by the wetting. This study was necessary to compare our NMR data (requiring wet samples) with the macroscopic mechanical properties in the dry state. Figures 8 and 9 show that the global behavior of the velocities as a function of w/p is not altered by the use of dry or wet samples. As expected, the lower the w/p or the dryer the samples, the higher the velocity. Consequently, the lower the porosity, the higher the elastic moduli of the samples.

The shear wave velocity (Figure 8) follows a quasi monotonic behavior as a function of the w/p ratio, indicating the existence of a percolated solid network whatever the w/p ratio. On the

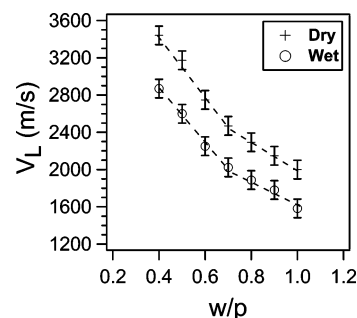


Figure 9. Evolution of the ultrasonic longitudinal velocity V_L as a function of w/p , for wet and dry samples.

contrary, the compressional wave velocity (Figure 9) exhibits a bilinear behavior with a transition at $w/p \sim 0.7$.

D. Link Between Microscopic and Macroscopic Properties. This particular value of $w/p \sim 0.7$ has already been encountered in a previous study,⁴ where NMR data showed the existence of two water populations in the porosity of hardened gypsum. We evidenced a step function for the exchange between these water populations, from no exchange for $0.4 \leq w/p \leq 0.6$ to a net exchange for $0.7 \leq w/p \leq 1$. But we had no macroscopic information on these materials. From the ultrasonic measurements described here (V_L as a function of w/p), a transition has also been observed at a macroscopic scale, at the same w/p (~ 0.7) as that observed by NMR. These similar behaviors at both microscopic and macroscopic scales are characteristic of a critical phenomenon, like a percolation occurring at a given threshold, here at $w/p \sim 0.6$ and 0.7 . On the basis of our experiments, we assume the existence of a continuous percolation path of isolated gypsum crystals for $w/p > 0.6$, and a percolation path of gypsum crystals clusters for $w/p < 0.6$. Thus, the w/p ratio represents a key parameter, allowing a clear modification in both macro- and microstructure organizations.

To support this assumption, we have taken some SEM images of polished sections of hardened gypsum at different w/p ratios (1, 0.8, 0.6, and 0.4). Although these images (Figure 10) are 2D, we assume that a random cut of the material at a given w/p leads to the same 2D-image. These images exhibit a clear gap between $w/p = 0.8$ where gypsum crystals are poorly connected and $w/p = 0.6$ where those clusters are well connected. To go a step further, we have scanned and binarized 10 SEM images of polished sections of hardened gypsum for each w/p . Figure 11 shows the 2D porosity (% black) as a function of w/p . A change of the slope occurs at $w/p \sim 0.7$. We thus have another confirmation of the change of organization in the microstructure of plaster occurring at the same w/p as that observed by the NMR and ultrasonic experiments.

Figure 12 shows the evolution of the NMR porosity and the Young's elastic modulus (macroscopic parameters) as function of the chemical degree of hydration of the plaster, for a plaster paste at $w/p = 0.8$. As expected, the higher the degree of hydration, the lower the NMR porosity and the higher the Young's modulus. We note that the Young's elastic modulus E increases exponentially as a function of the degree of hydration. The best fit is obtained with a sigmoidal function.

Figure 13 shows the proton NMR water fractions P_1 and P_2 ($P_1 + P_2 = M(0, t_{\text{hydr}})/M(0, 0)$), as a function of the degree of hydration for a plaster paste at $w/p = 0.8$. The choice of a decomposition in two exponentials has been described in a previous paper.⁴ On this figure, we clearly see a linear decrease of the water fraction P_1 as a function of the degree of hydration, parallel to a linear decrease of the total NMR porosity (Figure

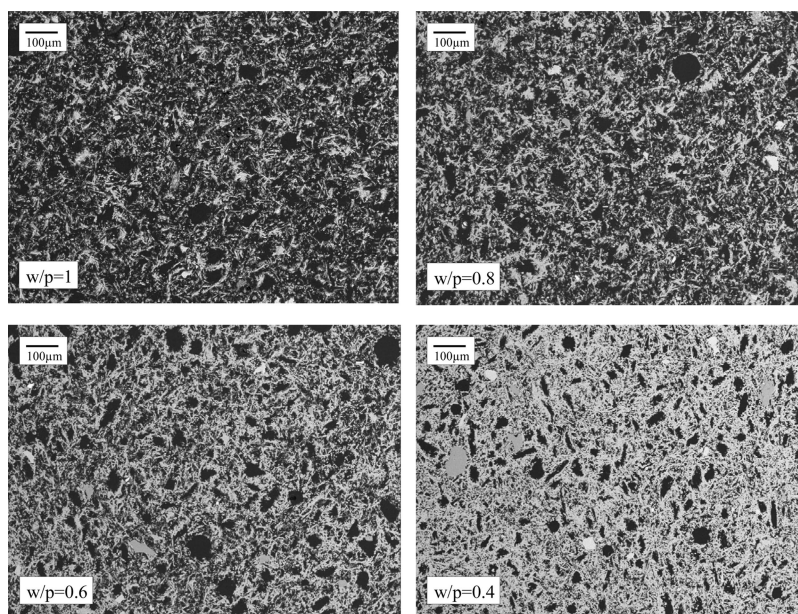


Figure 10. SEM photomicrographs of polished sections of hardened gypsum, prepared with different water-to-plaster weight ratios ($w/p = 1, 0.8, 0.6$, and 0.4). Bar length = $100\mu\text{m}$. (white, solid; black, voids).

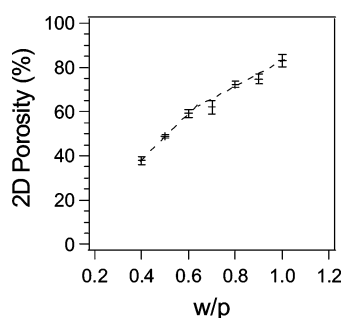


Figure 11. Evolution of the 2D porosity (%) obtained by the binarization of the SEM images, as a function of the w/p ratio.

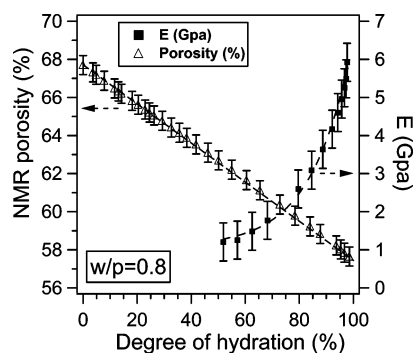


Figure 12. NMR porosity and ultrasonic Young's modulus plotted as a function of the NMR degree of hydration.

12), and to the beginning of the increase of the Young's modulus E . Over $\alpha = 90\%$, we observe an increase of the water fraction P_2 , in parallel to the increase of the macroscopic Young's modulus of the material. Note that the sum of the water fractions equals 100% at $\alpha = 0$ (start of hydration) and $\sim 78\%$ at $\alpha = 1$ (end of hydration), as seen in Figure 1. Based on these multiscale results, we deduce that the less confined water population (P_1) is associated to bulk water saturating the interconnected porous volume. On the other hand, the more confined water population (P_2) is associated to the intercrystalline space, in clusters of growing needles shape crystals.

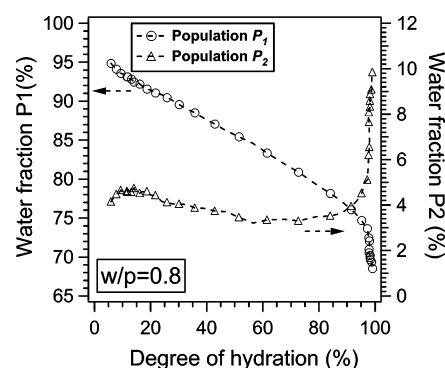


Figure 13. NMR water fractions P_1 (less confined) and P_2 (more confined) plotted as a function of the hydration time.

IV. Conclusion

We have presented a multiscale approach of the hydration and setting of the plaster paste. Using ^1H NMR relaxometry, a nondestructive characterization of the plaster hydration and a noninvasive determination of the resulting microstructure were successfully carried out. The main conclusions are the following: (i) A quantitative determination of the degree of hydration of plaster paste is determined continuously during the hydration from the water consumption, complementary to the traditional calorimetric measurements. (ii) A new method has been proposed to continuously probe the total porosity of the plaster paste during the setting. (iii) Ultrasonic waves were used to continuously probe the macroscopic mechanical properties of the plaster paste, such as the Young's modulus. (iv) A correlation between local measurements (obtained by NMR) and macroscopic properties (total porosity obtained by NMR and mechanical properties by ultrasound) has been established.

From this original multiscale approach, the increase of the Young's modulus as a function of the degree of hydration can be explained by the decrease of the less-confined water population and the increase of the more confined one. These populations can be quantitatively and continuously determined by NMR. We thus see that NMR helps us to better understand the evolution of the microstructure, and is a source of better

control of the macroscopic mechanical properties. We believe that the approach described here can be applied to the study of the setting of other reactive disordered materials.

References and Notes

- (1) Allen, A. J.; Windsor, C. G.; Rainey, V.; Pearson, D.; Double, D. D.; Alford, N. M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1982**, *15*, 1817.
- (2) Halperin, W. P.; Bhattacharja, S.; D'Orazio, F. *Magn. Reson. Imaging* **1991**, *9*, 733.
- (3) Korb, J. P. *Magn. Reson. Imaging* **2001**, *19*, 363.
- (4) Jaffel, H.; Korb, J. P.; Ndobu-Epoy, J. P.; Morin, V.; Guicquero, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7385.
- (5) Bhattacharja, S.; Moukwa, M.; D'Orazio, F.; Jehng, J. Y.; Halperin, W. P. *Adv. Cem. Based Mater.* **1993**, *1*, 67.
- (6) Greener, J.; Peemoeller, H.; Choi, C.; Holly, R.; Reardon, E. J.; Hansson, C. M.; Pintar, M. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 623.
- (7) Barberon, F.; Korb, J. P.; Petit, D.; Morin, V.; Bermejo, E. *Magn. Reson. Imaging* **2003**, *21*, 355.
- (8) Nestle, N. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25*, 80.
- (9) McDonald, P. J.; Korb, J. P.; Mitchell, J.; Monteilhet, L. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 011409.
- (10) Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Theory of Elasticity*; Pergamon Press: Elmsford, NY, 1959.
- (11) Boumiz, A.; Vernet, C.; Tenoudji, F. C. *Adv. Cem. Based Mater.* **1996**, *3*, 94.
- (12) Voigt, T.; Shah, S. P. *ACI Mater. J.* **2004**, *101*.
- (13) Pel, L.; Kopinga, K.; Brocken, H. *Magn. Reson. Imaging.* **1996**, *14*, 931.
- (14) Petkovic, J. *Moisture and Ion Transport in Layered Porous Building Materials: A Nuclear Magnetic Resonance Study*; Eindhoven University of Technology: Eindhoven, The Netherlands, 2005.
- (15) Hansen, T. C. *Mater. Struct.* **1986**, *19*, 423.
- (16) Valckenborg, R. M. E. *NMR on Technological Porous Materials*; Physique, Eindhoven University of Technology: Eindhoven, The Netherlands, 2001.
- (17) Sattler, H.; Bruckner, H.-P. *ZKG Int.* **2001**, *54*.

Résumé :

Nous présentons une étude détaillée, non-perturbante, de la prise du plâtre par Relaxation Magnétique Nucléaire (RMN) du proton, à bas champ magnétique. Cette technique permet de quantifier en continu le degré d'hydratation et de déduire de manière non-destructive les paramètres microstructuraux d'une pâte de plâtre en cours de durcissement. La décroissance bi-exponentielle des signaux de relaxation de l'eau dans le plâtre prouve l'existence de deux populations d'eau différentes, en échange lent. A partir des mesures de relaxométrie RMN, deux modes d'organisation de la microstructure sont identifiés en fonction du rapport de gâchage initial eau/plâtre (e/p), pour $0.4 \leq e/p \leq 0.6$ et $0.7 \leq e/p \leq 1$. Un modèle original d'échange entre les populations d'eau dans un milieu poreux a été établi. Une nouvelle approche multi-échelles et multi-techniques de la prise et du durcissement des pâtes de plâtre est proposée, permettant de relier les mesures locales obtenues par RMN aux propriétés mécaniques du matériau (mesurées par ultrasons). La démarche expérimentale et la modélisation présentées dans cette étude peuvent être appliquées à une large gamme de matériaux poreux en évolution.

Mots clefs :

Milieux poreux, Microstructure, Porosité, Surface spécifique, Distribution de tailles de pores, Approche multi-échelles, Degré d'hydratation, Hydratation, Texturation, Pâte de plâtre, Gypse, RMN du proton, Temps de relaxation, Relaxométrie, Modèle d'échange.

Abstract:

We report a comprehensive and non-destructive study of the hydration kinetics and of the microstructure evolution of plaster pastes, by low magnetic field proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Relaxometry. This technique enables to follow continuously and non-destructively the degree of hydration and the evolution of the microstructure during the setting and hardening of plaster pastes. The bi-exponential transverse magnetization decay reveals the existence of two water populations in slow exchange. Using the NMR relaxometry measurements, two modes of organization of the microstructure of this material are identified, as a function of the initial water to plaster ratio (w/p), for $0.4 \leq w/p \leq 0.6$ and $0.7 \leq w/p \leq 1$. An original model of exchange between water populations in a porous medium was established. A new multi-scale and multi-technique approach is proposed to relate continuously the microstructure and the macroscopic mechanical properties of the evolving porous medium (measured by ultrasound). The experimental approach and the modelling presented here can be applied to other porous media with evolving microstructures.

Keywords:

Porous media, Microstructure, Porosity, Specific surface area, Pore size distribution, Multi-scale approach, Degree of hydration, Hydration, Setting, Plaster paste, Gypsum, Proton NMR, Relaxation time, Relaxometry, Exchange model.